த. பா. நி. (க. வெ.) வரிசை எண்—647

மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்து திறன் - ஓர் அறிமுகம்

ஆசிரியர்

தி. சக்திவேலு, எம்.ஏ.,

முதல்வர்,

நாடார் மகாஜனசங்கம் எஸ். வெள்ளைச்சாமி

நாடார் கல்லூரி, நாகமலை,

மதுரை.



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—September, 1975

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 647

AN INTRODUCTION TO CONDUCTIVITY OF ELECTROLYTES

T. SAKTIVELU

Price Rs. 4-45

Published by the Tamilnadu Text-book Society under the Centrally sponsored scheme of production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture) New Delhi.

Printed by

M/s Solden & Co.,
762/763, Triplicane High Road,
Madras-600005.

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்
(தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினைந் தாண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பட்டப் படிப்பு வகுப்புவரை மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தை யும் தமிழிலேயே கற்றுவருகின்றனர். 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய் துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிறபல துறைகளில் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறை களில் நூல்கள் எழுதித்தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண் டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மனநிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறி வியல் பாடங்களை மாணவர்களுக்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்ப தற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக்கழகமும், சென்னைப் பல்கலைக் கழகமும், ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், மெய்ப் பொருளியல், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங் கியல், தாவரவியல், பொறியியல், சட்டம் ஆகிய எல்லாத் துறை களிலும், மூல நூல்கள் மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இருவகை யிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டுவருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றுன **'மின்பரு பொருள்களின் மின்கடத்து திறன்—ஓர் அறிமுகம்'** என்ற இந்நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறு வனத்தின் 647ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 682 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந்நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக் கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

தமிழில் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும் என்பதே நம் குறிக்கோளாகும். கல்லூரிகளிலும் பல்கலைக் கழகங்களிலும், கலையியற் பாடங்களை யும், அறிவியற் பாடங்களையும், தொழில்நுட்ப அறிவுப் பாடங் களையும் பயிலுகின்ற மாணவர்கள் அவற்றைத் தமிழில் பயில வேண்டும் என்பதை வலியுறுத்தி வருவதற்குக் காரணம், தமிழறிவு வளரவேண்டும் என்பதைவிட, தமிழ்மக்களின் அறிவு ஆற்றல் எளிதாக, விரைவாக வளரவேண்டும் என்பதுதான். 'எதிலும் தமிழ் எங்கும் தமிழ்' என்ற குறிக்கோளை நிறைவேற்ற வேண்டிய கடப்பாடு, தமிழகத்து ஆசிரியப் பெருமக்களையும் மாணவர்களை யும் சார்ந்ததாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பல் வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

1. தோற்றுவாய்

(Introduction)

எல்லா வகையான பொருள்களும் மின்சாரத்தைக் கடத்துவதற்குப் பயன்படலாம் எனத் தோன்றினும், ஒவ்வொரு பொருளினுடைய மின்கடத்து திறனும் மற்றப் பொருளினுடையவற்றிலிருந்து வேறுபடும். உதாரணமாக, வெள்ளியின் மின்கடத்து திறன் மெழுகினுடையதைவிடக் கோடி, கோடி, கோடிப் பங்கு அதிகமாகும். மின்கடத்து திறனுடைய பொருள்களை மேலானது அல்லது கீழானது என்று பாகுபடுத்திக் கூறுவது கடினம். மின் வேதியியலில் வரும் மின்கடத்திகளெல்லாம், அதிக மின்கடத்து திறனுள்ளவைகளே யாகும். அவைகளை மூன்று பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம். (1) வாயுக்கள், (2) உலோகங்கள், (3) மின்பகு பொருள்கள். வாயுக்களின் வழியாக அவ்வளவு எளிதில் மின்சாரம் ஊடுருவிப் பாய்வதில்லை. ஆனால், மின் உந்துவிசை அதிகமானாலும் சில மின் இயக்கக் கதிர்களைப் பாய்ச்சினாலும் வாயுக்களின் வழியாக மின்சாரம் எளிதில் பாய்ந்து செல்கிறது. எல்லா வகையான பொருள்களையும்விட உலோகங்கள் வழியாகத்தான் மின்சாரம் மிக எளிதாக ஊடுருவிப் பாய்ந்து செல்லுகிறது. ஆனால், இவ்வகையில் எப்பொருளும் ஓர் இடத்திலிருந்து மற்றோர் இடத்திற்கு நகருவதில்லை. அணுக்களின் உட்கருக்கள் இருந்த இடத்தைவிட்டு அசையாமல் இருக்க, எலெக்ட்ரான்கள்தாம் மின்சாரத்தைச் சுமந்துகொண்டு செல்கின்றன எனத் தோன்றுகிறது. உலோகங்கள் அசையாத அயனிக் கூடுகளின் அமைப்புகளாயினும் உருண்டோடும் எலெக்ட்ரான்களாலும் ஆனவை என்ற தற்காலக் கருத்து மேலே சொன்ன விளக்கத்திற்குப் பொருத்தமாக அமைந்திருக்கிறது.

மின்பகு பொருள்கள் வழியாக மின்சாரத்தைக் கடத்தும் போது குறிப்பிட்ட எடையுள்ள பொருள் இடம் பெயர்கிறது. இவ்விடமாற்றத்தால், கரைசலின் அடர்த்தி மாறுபடுகிறது. மின்

சாரம் கரைசலுக்குட் செல்லுமிடத்திலும் கரைசலைவிட்டு வெளியேறும் இடத்திலும் கண்ணுக்குத் தெரியும்படியாகக் கரைசலிலிருந்து பொருள் வெளிப்படுகிறது. மின்பகு பொருள்களில் இருவகையுண்டு. ஒன்று, சுத்தமான நிலையில் மின்சாரத்தைக் கடத்தும் தன்மையுடையவை. அவையாவன, உருக்கிய உப்புகள், வெள்ளி, பேரியம், ஈயம் போன்ற உலோகக் குளோரைடு, புரோமைடு போன்ற உப்புகள் முதலியன. இரண்டு, நீர், ஆல்கஹால், சுத்தமான அமிலங்கள் முதலியவற்றின் மின்கடத்து திறன் மிகக் குறைவாகும். இருப்பினும் இவைகளையும் முதல் வகையிலேயே சேர்த்துக்கொள்ளலாம். இரண்டாவது வகையான மின் கடத்திகள், ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பொருள்களின் கரைசல்களாகும். இவ்வகையான மின்கடத்திகளைப்பற்றித்தான் மின் வேதியியலில் ஆராயப்படுகிறது. ஓர் அமிலத்தையோ, காரத்தையோ, உலோக உப்பையோ நீரில் கரைத்துக் கிடைக்கும் கரைசல்தான் சாதாரணமாக மின்கடத்தியாகப் பயன்படுகிறது. நீரைத் தவிர இதரக் கரைப்பான்களையும் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், கரைசலின் மின்கடத்து திறன் இக் கரைப்பானின் குணத்தைப் பொறுத்திருக்கும்.

மின் பகுப்பு முறை

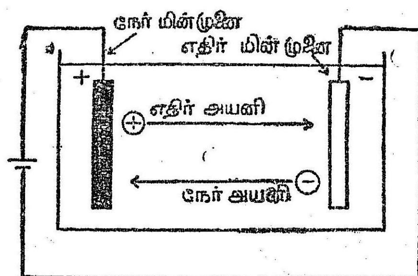
மின்பகு பொருள் கரைசலின் வழியாக மின்சாரம் ஊடுருவிச் செல்வதற்கு, மெல்லிய உலோகத் தகட்டாலான மின் முனைகளைப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். நேர் மின்சாரம் உட்புகும் முனைக்கு நேர் மின்முனை என்றும், கரைசலிலிருந்து மின்சாரம் வெளியேறும் முனைக்கு எதிர் மின்முனை என்றும் பெயர். துத்தநாகம், இரும்பு, நிக்கல், காட்மியம், ஈயம், தாமிரம், வெள்ளி, பாதரசம் போன்ற உலோக உப்புக் கரைசல்களின் வழியாக மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால் இவ் வுலோகங்கள் எதிர் மின்முனையில் படியும் குணமுடையன. கார உலோக உப்புகள், கார மண் உலோக உப்புகள் ஆகியவற்றின் கரைசல்கள் மற்றும் நீர்த்த அமிலங்கள் வழியாக மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால் ஹைட்ரஜன் வாயு எதிர் மின்முனையில் வெளியேறும். மேலே சொன்ன உலோகங்களில் ஏதாவதொன்றை நேர் மின்முனையாக அமைத்து மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால் அவ் வுலோகம் சீராகக் கரையும். பிளாட்டினம் போன்ற உலோக நேர் மின்முனையில் பொதுவாக ஒரு தனிமம் வெளியேறும். அதாவது நைட்ரேட்டு, சல்ஃபேட்டு, பாஸ்பேட்டு உப்புக் கரைசல்களிலிருந்து ஆக்சிஜன் வாயுவும், ஹாலைடு உப்புகளின் கரைசல்களிலிருந்து ஃபுளோரினைத் தவிர மற்ற ஹாலஜனும் வெளியேறும். மேலே சொன்னபடி கரைசலிலுள்ள மின்பகு பொருளில் மின்சாரத்தைச் செலுத்தி வாயுவையோ உலோகத்

தையோ வெளியேறச் செய்யும் முறைக்கு மின்பகுப்பு எனப் பெயர்.

1806ஆம் ஆண்டு கிராட்டஸ் (Grotthus) என்பவர் முதன் முறையாகப் பொருள்களின் வழியாக மின்சாரத்தைச் செலுத்தி மின்பகுப்புச் செய்யும் முறை எவ்வாறு நடைபெறுகிறது எனத் தம் முடைய ஆராய்ச்சியின் முடிவை வெளியிட்டார். கரைசலிலுள்ள மின்பகு பொருள்களின் துகள்கள் ஒரு வரிசையாக இல்லாமல் இங்குமங்குமாக இறைந்தும் நேர், எதிர் ஆகிய இரு பக்கங்களைக் கொண்டவையாயும் இருப்பதாக அபிப்பிராயம் வெளியிட்டார். மின்னியக்க விசையைச் செலுத்தியவுடன் இத் துகள்களெல்லாம் நேர் பாகங்கள் ஒரு திசை நோக்கியும் எதிர்ப் பாகங்கள் எதிர்த் திசை நோக்கியும் சங்கிலித் தொடர்போல வரிசையாக அமைந்து விடுகின்றன. நேர் மின்முனை சங்கிலித் தொடரின் ஓரமாக உள்ள ஒரு துகளின் எதிர்ப் பாகத்தை ஈர்ப்பதாகவும், அதனால் அத் துகளைச் சார்ந்த பொருள் நேர் மின்முனையை ஒட்டி வெளிவரு வதாகவும் அனுமானித்தார். உதாரணமாக, தண்ணீரை மின் பகுப்புச் செய்யும்பொழுது ஆக்சிஜன் வாயு நேர் மின்முனையில் வெளியேறும். அதே விதமாக எதிர் மின்முனை, துகளின் நேர் பாகத்தை ஈர்க்கிறது. உதாரணமாக, ஹைட்ரஜன் வாயு சங்கிலித் தொடரின் அடுத்த முனையில் வெளியேறும். ஓரமுள்ள மீதப் பாகங்கள் பக்கத்திலுள்ள மற்றத் துகள்களுடன் தங்களின் பாகங்களை மாற்றிக்கொள்வதால் ஒரு புதுத் தொடர் உரு வாகிறது. இத் தொடர் மின்சாரத்தினால் ஒழுங்கான முறையில் வரும்படி சுழற்றப்பட்டுப் பிறகு இரண்டாகப் பிரிக்கப்படுகிறது. இச் செயல் மீண்டும் மீண்டும் நடைபெறுகிறது. கிராட்டஸ் கொடுத்த இவ் விளக்கத்தில் கரைசலிலுள்ள மின்பகு பொருள் துகள்களை, அதாவது மூலக்கூறுகளை இரண்டாகப் பிரிப்பதற்கு அதிக அளவில் மின் அழுத்தம் தேவைப்படுகிறது என்று தெரிகிறது. ஆனால், நடைமுறையில் பார்க்கும்போது மின்பகு பொருள் கரைசல்களில் சிறிய அளவில் மின்னழுத்தத்தைச் செலுத்தினாலும்கூட மின்பகுப்பு நிகழ்வதைப் பார்க்கிறோம். ஆகையால், கிராட்டஸ் கொள்கை கைவிடப்பட்டது.

மின்பகு பொருள்களின் கரைசல்கள் வழியாக மின்சாரத்தைச் செலுத்தும்பொழுது நிகழும் மாறுதல்களை விளக்கும்பொருட்டு 1833ஆம் ஆண்டு மைக்கல் ஃபாரடே என்னும் விஞ்ஞானி கீழ்க் கண்ட முடிவுக்கு வந்தார். அதாவது, நேர் மின்னேற்றம் மற்றும் எதிர் மின்னேற்றம் கொண்டுள்ள சிறிய துகள்கள் வழியாகத்தான் மின்சாரம் பாய்ந்து செல்லுகிறது. இந்த மின்னேற்றமுள்ள

துகள்களை அயனிகள் என்றழைத்தார். நேர் மின்சாரத்தைத் தாங்கிக்கொண்டு எதிர் மின்முனைக்குச் செல்பவைகள் எதிர் அயனிகள் என்றும், எதிர் மின்சாரத்தைத் தாங்கிக்கொண்டு நேர் மின்முனைக்குச் செல்பவைகள் நேர் அயனிகள் என்றும் வழங்கப் படுகின்றன. அந்தந்த மின்முனைகட்கு அந்தந்த அயனிகளைக்



படம் 1

கொண்டு செல்வதுதான் மின்னழுத்தத்தின் வேலை என்றுகிறது. மின்முனைகளில் அயனிகள் தங்களுடைய மின் ஆற்றலை இழந்து, அணுக்களாகவோ மூலக் கூறுகளாகவோ வெளிவருகின்றன. ஹைட்ரஜன் வாயுவும், உலோகங்களும் எதிர் மின்முனையைச் சுற்றி வெளிப்படுவதால், காரம் அல்லது உப்பு இவைகளின் உலோக பாகமும், அமிலத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் வாயுவும் எதிர் அயனிகளாகி நேர் மின்சாரத்தைச் சுமந்து செல்கின்றன. காரங் களில் உள்ள ஹைட்ராக்சில் அயனிகளும், உப்புகளின் அமிலப் பாகங்களும் நேர் அயனிகளாக மாறி எதிர் மின்சாரத்தைச் சுமந்து செல்கின்றன.

மின்னாற்றல் பொருந்திய துகள்களுக்கு அயனிகள் எனப் பெயரிட்டு அவற்றின் வேலைகளைப்பற்றிச் சொல்லியபோதிலும் அவை எப்படி உண்டாகின்றன என்று ஃபாரடே குறிப்பிடவில்லை. 1857 ஆம் ஆண்டு கிளாசியஸ் என்னும் விஞ்ஞானி கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிட்டார். அதாவது, மின்பகு பொருளின் மூலக்கூறுகளின் நேர் எதிர்ப் பாகங்கள் வலுவாகப் பிணைக்கப்படாமல் இருப்ப தாலும், ஒவ்வொரு பாகமும் அதிர்ந்துகொண்டிருப்பதாலும், தனித்தனியே இரு பாகங்களாகப் பிரிந்துவிடுகின்றன. இப்படித் தனித்தனியே விடப்பட்ட பாகங்கள், அல்லது அயனிகள் நீண்ட நேரம் தனித்திருப்பதில்லை. ஆனால், தனித்திருக்கும் நிலையில்

அவை மின்சாரத்தைத் தாங்கிச் செல்கின்றன. மொத்த மூலக்கூறுகளில் ஒரு சிறு பின்னம்தான் அயனிகளாக இருப்பினும் மின்சாரத்தைச் சுமந்து செல்லவேண்டிய அளவு அயனிகள் கரைசலில் எந்த நேரமும் இருப்பதால் அவை மின்முனைகள் வரை சென்று மின் இறக்கம் செய்கின்றன.

மின்பகு பொருள்களின் பிரிகைக் கொள்கை

1883ஆம் ஆண்டு அர்ரீனியஸ் (Arrenius) என்னும் விஞ்ஞானி நீர்த்த அமிலங்களின் மின்கடத்து திறனை ஆராய்ந்து மின்பகு பொருள் கரைசல்களில் இரண்டுவிதமான கரைபொருள் மூலக்கூறுகள் இருப்பதாக முடிவு செய்தார். மின்கடத்து திறனும், வேதிமாற்றத் திறனுமுள்ள கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் ஒருவகை என்றும், கிளர்வற்ற மூலக்கூறுகள் மறுவகை என்றும் தீர்மானித்தார். அமிலம், காரம், உப்பு இவைகளை நீரில் கரைத்தால் பெரும்பாலான அளவு மேலே சொல்லிய கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் இரு பிரிவாக, அதாவது நேர் அயனி எதிர் அயனிகளாகப் பிரிகின்றன என நினைந்தார். இவ் வயனிகள் தனித்தனியே நகர முடியும். மின்புலத்தின் ஆற்றலினால் இவ் வயனிகள் அதனதற்குரிய மின்முனைகளை அடைகின்றன. கிளர்வுற்ற அல்லது பிரிந்திருக்கும் மூலக்கூறுகட்கும், மொத்தமாக உள்ள எல்லா மூலக்கூறுகட்குமுள்ள பின்ன விகிதத்திற்குப் பிரிகை விதம் (Degree of dissociation) எனப் பெயர். கரைசலிலுள்ள மின்பகு பொருளின் அடர்த்தியைப் பொறுத்துப் பிரிகை விதம் மாறுபடுமென்றும் நீர்த்த கரைசலில் பிரிகை விதத்தின் மதிப்பு ஒன்று என்றும் கொண்டார்.

1887ஆம் ஆண்டு வான்ட் ஹாஃப் (Van't Hoff) எனும் விஞ்ஞானி கரைசல் கொள்கை என்ற ஆராய்ச்சிக் கட்டுரையை வெளியிட்ட பின்புதான், அர்ரீனியஸ் மின்பகுப்புக் கொள்கையை விஞ்ஞானிகள் ஏற்றுக்கொண்டார்கள். சீர்மை வாயுச் சமன்பாட்டில் வாயு அழுத்தத்திற்குப் பதிலாக ஒரு மின் பகாப் பொருளின் கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தத்தைப் பூர்த்தி செய்வதால் சமன்பாடு சரியான விடையைக் கொடுக்கிறது. ஆனால், மின்பகு பொருள் கரைசலில் ஊடு பரவலழுத்தத்தை வைத்துக் கணக்கிட்டால் சமன்பாடு பெரிதும் பிழைபடுகிறது. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம், கார, உலோக உப்புக் குளோரைடுகள், ஹைட்ராக்சைடுகள் போன்ற கரைபொருளுள்ள கரைசல்களின் உறைநிலைத் தாழ்வு போன்ற முறைகளினால் கணக்கிடப்பட்ட ஊடுபரவலழுத்த விளைவு (Osmotic effect) சாதாரணமாக வாயுச் சமன்பாட்டில்

காணப்படுவதைவிடச் சுமார் இரண்டு மடங்காக உள்ளது. பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டு, பேரியம் ஹைட்ராக்சைடு போன்ற கரைபொருள்களின் கரைசல்களில் இவ் ஊடுபரவலழுத்த விளைவு இன்னும் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. இம் மாறுபட்ட முடிவுகளுக்குச் சரியாக விளக்கம் கொடுக்காமல் வான்ட்காஃப், வாயுச் சமன்பாட்டில் செய்முறையில் கண்ட குணகம் (factor) ஒன்றைப் புகுத்தி மின்பகு பொருள் கரைசல்களுக்குப் பொருந்துமாறு வெளியிட்டார். இச் சமன்பாடாவது,

$$P = iRTC$$

P-ஊடுபரவலழுத்தம், *i*-வான்ட்காஃபின் குணகம், *R*-வாயு மாறிலி, *T*-தனி வெப்பநிலை (Absolute temperature), *C*-கரைசலின் அடர்த்தியைக் குறிக்கும்.

இச் சமன்பாட்டின்படி வான்ட்காஃப் குணகத்தின் மதிப்பு, செய்முறை ஊடுபரவலழுத்த விளைவிற்கும், அறிமுறை ஊடுபரவலழுத்த விளைவிற்குமுள்ள விகிதமாகும். ஊடுபரவலழுத்த விளைவு என்பது கரைசலிலுள்ள தனித்தனித் துகள்களின் எண்ணிக்கைக்கு ஏறத்தாழப் பொருந்தியிருப்பதால், வான்ட்காஃப் குணகத்தின் மதிப்பு இரண்டு ஆனால் கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கை எதிர்பார்த்ததைவிடச் சுமார் இரண்டு மடங்கு எனத் தெரிகிறது. அயனிகளின் ஊடுபரவலழுத்த விளைவும் மூலக்கூறுகளின் ஊடுபரவலழுத்த விளைவும் சமம் என்று கொண்டால், இம் முடிவு அர்ரீனியஸ் கொள்கைக்கு ஒத்திருக்கிறது. கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள் என்ற வாதத்தை அர்ரீனியஸ் ஒரு தேவையற்ற வாதமெனக் கருதி விட்டுவிட்டார். ஆகவே, மின்கடத்து திறனுள்ள கரைசலைக் கொடுக்கும் பொருளை நீரில் கரைத்தால், அப் பொருள் தானாகவே அயனிகளாகப் பிரிகிறது. அமிலம், காரம், மற்றும் உப்பு முதலிய கரைபொருள்களைக் கொண்ட நீர்த்த கரைசல்களில் இப் பிரிகை விகிதம் மிகவும் கூடுதலாகிறது. உதாரணமாக, ஒரு சோடியம் குளோரைடு மூலக்கூறு மேற்சொன்ன கொள்கையின்படி பார்த்தால் சோடியம் அயனியாகவும் குளோரைடு அயனியாகவும் பிரிகிறது. அதாவது,



$$NaCl = (Na^{+} + Cl^{-})$$

பிரிகை முற்றுப் பெற்றிருந்தால் ஒவ்வொரு சோடியம் குளோரைடு மூலக்கூறுத் துகளும் கரைசலில் இரண்டு துகள்களைக் கொடுக்கும். ஆகையால், முன்னால் பார்த்தபடி ஊடுபரவலழுத்த விளைவு எதிர்பார்த்ததைவிடக் கிட்டத்தட்ட இருமடங்காகும்.

இதேபோல் ஓரிணை, ஈரிணைத் திறனுள்ள மின்பகு பொருள்கள் கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் கிட்டத்தட்ட மூன்று மடங்கு ஆகும். ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள கரைசலில் மொத்தம் 'm' மூலக்கூறுகள் இருப்பதாகக் கொள்வோம். இவற்றின் பிரிகை வீதம் 'α' எனக் கொள்வோம். ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் 'n' அயனிகளைக் கொடுப்பதாகக் கொள்வோம். இப்போது கரைசலில் $m(1-\alpha)$ பிரிகை புரியாத மூலக்கூறுகள் உள்ளன. $nm\alpha$ அயனிகள் உள்ளன. ஆக மொத்தம் கரைசலிலுள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கை

$$m(1-\alpha)+nm\alpha = m-m\alpha+nm\alpha$$

$$= m(1-\alpha+n\alpha) \text{ ஆகும்.}$$

ஆகையால் விதிப்படி

$$i = \frac{m(1-\alpha+n\alpha)}{m} = 1-\alpha+n\alpha$$

அல்லது $i-1=\alpha(n-1)$

அல்லது $\alpha = i-1/n-1$

கரைசல்களின் உறைநிலைத் தாழ்வு, கொதிநிலை உயர்வு போன்ற குணங்களைச் செய்முறைகள் மூலம் அறிந்து, வான்ட் காஃபின் குணகத்தைக் கண்டுபிடித்து மேலே கண்ட சமன்பாட்டின் மூலம் கரைசல்களின் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடலாம். கரைசலின் மின்கடத்து திறனைச் செய்முறை மூலம் கண்டு அதைக்கொண்டு பிரிகைக் குணகத்தைக் கணக்கிடுவதற்கு ஒரு மாற்று முறையை அர்ரீனியஸ் காட்டினார். இவ் விரண்டு முறைகளிலும் கண்ட முடிவுகள் ஆச்சரியப்படத்தக்க வகையில் ஒத்திருந்தன. மின் வேதியியலின் வளர்ச்சிக்குப் பெரிதும் உதவிய மின்பகுப்புக் கொள்கையை ஒப்புக்கொள்வதற்கு இம் முடிவுகள் ஒத்திருப்பதுதான் ஆதாரமாகக் காட்டப்பட்டது.

அர்ரீனியஸ் கொள்கையை விஞ்ஞானிகள் ஒப்புக்கொள்வதற்கு முதன்மையான காரணமாயிருந்த மேற்சொன்ன இரு முடிவுகளின் ஒற்றுமை பெரும்பாலும் தற்செயலாகக் கண்ட ஒற்றுமைதான் என்று தற்கால விஞ்ஞானிகள் முடிவு கட்டிவிட்டார்கள். உப்புகள் கரைத்த கரைசல்களின் மின்கடத்து திறனை வைத்துப் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுவது பொருந்தாது என்றும், இக் கரைசல்கள் எந்த வகையிலும் வாயுச் சமன்பாட்டின் கட்டுக் கடங்கியவையல்ல என்றும் நினைக்கிறார்கள். இருப்பினும், ஒருசில மாறுதல்களுடன் மின்பகுப்புக் கொள்கை எல்லோராலும் ஒப்புக்

கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. பொருத்தமான கரைப்பானில் கரைத்தால் மின்பகு பொருள்கள் தாமாகவே அயனிகளாகப் பிரிகின்றன. வீரிய அமிலங்கள், காரங்கள், மற்றும் உலோக உப்புகளின் கரைசல்கள், மிகவும் அடர்த்தியாயில்லாத நிலையில், அநேகமாக முழுமையும் அயனிகளாகப் பிரிந்துநிற்கின்றன. அநேகமாக முழுமையும் அயனிகளாகப் பிரிந்தும் நீரில் நல்ல முறையில் மின் கடத்து திறனைப் பெற்றுள்ளதுமான கரைசல்களைக் கொடுக்கும் பொருள்களுக்கு, எளிதில் மின்பகு பொருள்கள் (strong electrolytes) எனப் பெயர். அமீன்கள், பீனல்கள், அங்கக அமிலங்கள், ஹைடிரோசயனிக் அமிலம் போன்ற அனங்கக அமிலங்கள், அமோனியா போன்ற அனங்ககக் காரங்கள், மெர்க்குரிக் குளோரைடு, சயனைடு போன்ற உலோக உப்புகள் சாதாரண அடர்த்திநிலைகளில் மிகவும் குறைந்த அளவில்தான் அயனிகளாகப் பிரிந்து நிற்கின்றன. இவைகளுக்கு எளிதில் மின்பகாப் பொருள்கள் (weak electrolytes) என்று பெயர். காரமோ, அமிலமோ, அல்லது இரண்டுமோ எளிதில் மின்பகாப் பொருள்களாக இருப்பினும் இப் பொருள்கள் ஒன்றுசேர்ந்து கிடைக்கும் உப்புகள் எப்பொழுதும் எளிதில் மின்பகு பொருளாகச் செயல்படுகின்றன. சாதாரணமாக, ஒரு பொருளைக் குறிப்பிடும்போது இவ்வகையில் பாகுபாடு செய்துகொள்வது எளிதாயிருப்பினும் எல்லாப் பொருள்களையும் வரையறுத்து வகைப்படுத்துவது இயலாத காரியம். டிரைக் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் இடையிலுள்ள ஓர் எளிதில் மின்பகு பொருளாகும். ஆனால், இவ்வகையிலான பொருள்கள் மிகச் சொற்பம்தாம். கரைப்பானின் தன்மைகளைப் பொறுத்துக் கரைசல்களின் குணங்கள் அமையும். ஒரு கரைப்பானில் கரைக்கும் பொழுது பெருமளவில் அயனிகளாகப் பிரிந்து நிற்கும் ஓர் எளிதில் மின்பகு பொருள் மற்றொரு கரைப்பானிலிருக்கும்போது மிகவும் குறைந்த அளவில் பிரிந்து நிற்கிறதாகையால் எளிதில் மின்பகாப் பொருளாக மாறிவிடுகிறது.

அயனிக் கொள்கைக்கு ஆதாரங்கள்

மின் வேதியியலிலுள்ள எல்லாப் பிரிவுகளிலும் மின்பகுப்புக் கொள்கைக்கு ஆதாரங்கள் கிடைக்கின்றன. சென்ற எண்பது ஆண்டுகளாகச் செய்முறைகளில் கண்ட பல உண்மைகளை வகைப்படுத்திக் கூறுவதற்கு அயனிக்கொள்கை பெரிதும் உதவி செய்தது. அப்பேர்ப்பட்ட சில ஆதாரங்களைக் கீழே காண்போம். அர்ரீனியஸ் கொள்கையின் அளவு சார்ந்த விளக்கத்தை விதிவிலக்காக எடுத்துக்கொண்ட போதிலும் மின்பகு பொருள் கரைசல்களின் அசாதாரணமான ஊடுபரவலழுத்தக் குணங்களுக்கு விளக்கம் தேவைப்படுகிறது. மின்பகு பொருள்கள் அயனிகளாகப் பிரிகின்றன

என்ற முடிவைக்கொண்டு கூடுதலான ஊடுபரவலழுத்த விளைவு உண்டாவதை எளிதாக விளக்கம் கூறுவதும், மற்றும் கரைசல்கள் மின்கடத்து திறனைப் பெற்றிருப்பதும் ஆக இரண்டு காரணங்களையும் அயனிக் கொள்கைக்கு அசைக்க முடியாத ஆதாரங்களாகக் காட்டலாம். சமீப காலங்களில் X-கதிர்களைக் கொண்டு உலோக உப்புப் படிகங்களை ஆராய்ந்து கிடைத்த முடிவின்படி இவ் வுப்புப் படிகங்களின் மூல அலகுகள் அயனிகள்தாம், மூலக்கூறுகள் அல்ல என்பது தெரியவந்தது. அதாவது, உலோக உப்புகளின் திட வடிவிலும் அயனிகளாலானவை யென்றும், படிகக் கூண்டுகள் அயனிகள் இடம்பெயர்வதற்குத் தடையாயிருப்பதால் தான் படிக உப்புகள் மின்கடத்திகளாகச் செயல்படுவதில்லை என்றும் தெரிகிறது. திட வடிவிலுள்ள உப்புகளை உருக்கினாலும் சரி, பொருத்தமான கரைப்பானில் கரைத்தாலும் சரி முன்னதாகவே உள்ள அயனிகள் அங்குமிங்கும் நகருவதற்கு ஏற்ற சூழ்நிலை ஏற்பட்ட காரணத்தால், மின்னழுத்தத்தின் விளைவாக மின்கடத்து திறனைப் பெறுகின்றன. திடநிலை உப்புப் படிகங்களில் அயனிகள் ஒன்றுக்கொன்று நிலை மின்விசையால் பிணைக்கப் பட்டிருக்கின்றன என்ற கருத்து அணுக்களின் பிணை இறனைப்பற்றிச் சமீப காலத்தில் விஞ்ஞானிகள் கொண்டிருக்கும் கருத்துக்கு ஒத்திருக்கிறது.

மின்பகு பொருள் கரைசல்களின் பல குணங்கள் சம்பந்தப் பட்ட எல்லா அயனிகளின் கூட்டுக் குணங்களை ஒட்டி நிற்கின்றன. இன்னும் விளக்கமாகச் சொன்னால், ஓர் உப்புக் கரைசலின் வேதியியல் குணங்கள் அக் கரைசலிலிருக்கும் அயனிகளின் குணங்களேயாகும். உதாரணமாக, சோடியம் குளோரைடு கரைசலின் குணங்கள் திட நிலையில் உள்ள சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் குணங்கள் அல்ல. அவை சோடிய அயனி, குளோரைடு அயனி இவற்றின் குணங்களாகும். இக் குணங்கள் அநேகமாக எல்லாச் சோடிய உப்புகளுக்கும், குளோரைடு உப்புகளுக்கும் பொதுவானவையாயிருக்கின்றன. இதைப்போல அமில, கார நீர்க் கரைசல்களின் முக்கியமான குணங்கள் ஹைட்ரஜன் அயனி, ஹைட்ராக்ஸில் அயனி இவற்றின் குணங்களேயாகும். மின்பகு பொருள்களில் சில பௌதிகக் குணங்கள் தொகைசார் குணங்களாகும். கரைசல்களின் முடிவில்லாத நீர்த்த நிலையில் மின்கடத்துதிறன் ஒரு முக்கியமான உதாரணமாகும்.

ஒவ்வோர் அயனிக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு மின்கடத்து திறன் உண்டென்றும், முடிவில்லா நீர்த்தநிலையில் எல்லா மின்பகு பொருள் கரைசல்களின் மின்கடத்து திறனும் அப் பொருளி

னின்று பிரியும் அயனிகளின் மின்கடத்து திறன்களின் கூட்டுத் தொகையாகுமென்றும் வருகின்ற அத்தியாயங்களில் படிப்போம். மின்பகு பொருள் கரைசல்களின் அடர்த்தியும்கூட அக் கரைசலி லுள்ள அயனிகளின் குணங்களை மொத்தமாகக் கூட்டி அடைய லாம். பலவகையான அமிலங்கள், காரங்கள் மற்றும் இவை களின் உப்புகளுடன் சேர்ந்த கலவைகள் இவற்றின் வினைவேக மாற்றுந்திறனைக் கரைசலிலிருக்கும் ஒவ்வொரு வகையான அயனி களுக்கும் வினைவேக மாற்றும் திறன் உண்டு என்ற அடிப்படையில் கணக்கிடலாம்.

சில மின்பகு பொருள்களின் வெப்பத்தை ஒட்டிய குணங்கள் அயனிக் கொள்கைக்கு ஒத்திருக்கின்றன. உதாரணமாக, ஒரு சமான எடை அளவுள்ள, மிகவும் நீர்த்த, எளிதில் மின்பகு அமிலத்தை ஒரு சமான எடை அளவுள்ள மிகவும் நீர்த்த எளிதில் மின்பகு காரத்தைக்கொண்டு நடுநிலையாக்கினால் கிடைக்கும் வெப் பத்தின் அளவு 13·7 கிலோ காலரிகளாகும். எந்த எளிதில் மின்பகு காரமாயினும், எந்த எளிதில் மின்பகு அமிலமாயினும் சரி இந்த வெப்ப அளவு மாறுவதில்லை. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடும் சேரும்பொழுது நிகழும் நடுநிலையாக்கல் வினையைக் கீழ்க்கண்ட வேதியியல் சமநிலை யால் காட்டலாம்.



$$H^+ + Cl^- + K^+ + OH^- = K^+ + Cl^- + H_2O$$

இங்கு அமிலம், காரம் மற்றும் உப்பு ஆகியவை முற்றிலும் அயனிகளாகப் பிரிந்த நிலையில், நீர் அயனிகளாகப் பிரியாத நிலை யிலும் இருக்கின்றன: பொட்டாசிய அயனியும் குளோரைடு அயனியும் சமன்பாட்டின் இரு பக்கங்களிலும் காணப்படுவதால் இங்கு முக்கியமாக நிகழும் வினையாவது,



$$H^+ + OH^- = H_2O$$

இவ் வினை, குறித்த அமிலத்தையோ காரத்தையோ சார்ந்தது அன்று என்பது நன்கு புலப்படுகிறது. ஆகையால், நடு நிலையாக்கில் வெப்பம் ஒரு மாறிலி என்பது வெளிப்படை. ஹைட்ர ஜன் அயனியும், ஹைட்ராக்ஸில் அயனியும் நீர்க்கரைசலில் ஒன்று சேரும் வினையின் வெப்பத்தை முற்றிலும் வேறான முறையில் கணக் கிடும் பொழுது இரு முறைகளிலும் கிடைத்த முடிவுகள் பெரிதும் ஒத்திருந்தன. எளிதில் மின்பகாக் காரம் அல்லது அமிலம் இவை களின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் 13·7 கிலோ காலரியிலிருந்து மாறு படும். ஏனெனில், இவ்வகை அமிலம் அல்லது காரம் முழுமையும்

அயனிகளாகப் பிரிந்துதான் செயல்பட முடியும். அப்படி அயனிகளாகப் பிரியும் வினையில் அனேகமாக வெப்பம் உட்கொள்ளப்படுகிறது.

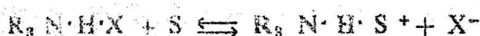
மின்பகு பொருள் பிரிகையில் கரைப்பானின் பங்கு

ஒரு குறிப்பிட்ட மின்பகு பொருள் பிரிகை புரிவதில் கரைப்பானின் குணங்கள் பெரும் பங்கு கொள்கின்றன. ஆகையால், அப்பொருள் எளிதில் மின்பகு பொருளா எளிதில் மின்பகாப் பொருளா என்பதும் கரைப்பானைக் கொண்டுதான் முடிவு செய்ய முடியும். நீரும் டை ஆக்சேனும் கலந்த கலவையில் மின்பகு பொருளைக் கரைத்துச் சோதித்ததில் நீர் நிறைந்த கரைசலில் எளிதில் மின்பகு பொருளாகவும், நீர் குறைந்த கரைசலில் எளிதில் மின்பகாப் பொருளாகவும் ஒரே பொருள் செயல்படுவதைப் பார்க்கலாம். மின் பிணைப்புள்ள பொருள்கள் கரைபொருளாயிருந்தால், கரைப்பானின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் (Dielectric constant) அளவைப் பொறுத்துக் கரைசலின் மின் கடத்து திறன் அமையும். எவ்வளவுக்கெவ்வளவு கரைப்பானின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி அதிகமாயிருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அயனிகள் ஒன்றுக்கொன்று ஈர்க்கும் ஆற்றல் குறையுமாகையால், அவை தனித்து நிற்பதற்குள்ள வாய்ப்பு அதிகரிக்கிறது. நீரின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பு 78·6 ஆகவும், டை ஆக்சேனின் மதிப்பு 2·2 ஆகவும் இருப்பதனால் இவ்விரண்டு கரைப்பானும் வெவ்வேறு வழியாகச் செயல்படுகின்றன.

இன்னும் சில கரைப்பான்களில் மின்கடத்தாப்பொருள் மாறிலியின் பங்கு மிகக் குறைவாக இருப்பதையும் பார்க்கலாம். உதாரணமாக, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு திரவம் ஈத்தைல் ஆல்கஹாலில் கரைந்து எளிதில் மின்பகு பொருள் கரைசலாகச் செயல்படுகிறது. ஆயினும், மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி சிறிதே வேறுபட்ட நைட்ரோ பென்சீன் கரைப்பானில் கரைத்தால் எளிதில் மின்பகாப் பொருள் கரைசலாகச் செயல்படுகிறது. இவ்வேறுபாட்டிற்குக் காரணம், ஈத்தைல் ஆல்கஹால் மூலக்கூறு, ஹைடிரஜன் அயனியுடன் கூடி $C_2H_5OH_2^+$ என்ற அயனியாக மாறுவதாகும். ஆல்கஹால் கரைசலில் ஹைடிரஜன் அயனி இவ்வடிவத்தில்தான் செயல்படுகிறது. நைட்ரோ பென்சீன் மூலக்கூறில் இவ்வகையான கூட்டுப்பொருள் அயனி உருவாவதற்கு ஏற்ற அமைப்பு இல்லை. ஆதலால், அமிலத்தின் பிரிகை விகிதம் குறைந்து கரைசல் எளிதில் மின்பகாப் பொருளாகச் செயல்படுகிறது. ஈத்தர்கள், கீட்டோன்கள் போன்ற ஆக்ஸிஜனுள்ள

சேர்மங்கள் வீரிய அமிலங்களுடன் கலந்து அவற்றிலுள்ள புரோட்டான்களைப் பெற்று, R_2OH^+, R_2COOH^+ போன்ற அயனிகளாக மாறுவதனுல் இவ்வகையாலான பொருள்களைச் சுத்தமான கந்தக அமிலத்திலாவது, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்திலாவது கரைந்தால் எளிதில் மின்பகு பொருள்களாகச் செயல்படுகின்றன.

சேர்மம் உண்டாவதும் அதனுல் மின்பகு பொருள்களின் பிரிகை பாதிக்கப்படுவதும் R_3NHX போன்ற அணுமாற்றீடு செய்த அமோனியா உப்புகளிலும் காணலாம். நீர் அல்லது ஆல்கஹால் போன்ற ஹைட்ராக்சில் தொகுதியுள்ள கரைப்பான்களில் இவ்வுப்புகள் எளிதில் மின்பகு பொருளாகச் செயல்படினும் அசிட்டோ நைட்ரைல், அசிட்டோன், நைட்ரோமீத்தேன், நைட்ரோ பென்சீன் போன்ற கரைப்பான்களில் மிகக் குறைந்த அளவில்தான் அயனிகளாகப் பிரிகிறது. இவ்வகையான அமோனியா உப்பிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுவுக்கும் அமிலத் தொகுதியாகிய X-க்கும் இடையே ஹைட்ரஜன் அணு ஓர் இணைப்புக் கருவியாக அமைந்து $R_3N{\cdot}H{\cdot}X$ என்ற மூலக்கூறு கரைசலில் செயல்படுவதாகத் தோன்றுகிறது. S-என்ற கரைப்பான் மூலக்கூறு அழுத்தமான ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை உண்டாக்கும் தன்மை உடையதாயிருந்தால் அது X^- அயனியை இடப்பெயர்ச்சி செய்யும். அதாவது,



$$R_3\,N{\cdot}H{\cdot}X + S \rightleftharpoons R_3\,N{\cdot}H{\cdot}S^+ + X^-$$

மேலே கண்ட வேதிச் சமன்பாட்டின்படி, உப்பிலிருந்து அயனிகள் பிரிவதற்கு ஏற்ற சூழ்நிலை உருவாகிறது. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியுடைய கரைப்பான்களிலுள்ள தனிப்பட்ட வகையில் செயல்படும் ஆக்ஸிஜன் அணுக்களினுல் நைட்ரோ சேர்மங்கள், நைட்ரைல்கள் முதலியவைகளைவிட எளிதாக ஹைட்ரஜன் பிணைப்புச் செய்ய முடிகிறது. ஆகவே, இவ்விருவகைக் கரைப்பான்கள் செயல்படும் வகையில் பெருத்த மாற்றம் இருப்பது தெளிவாகிறது. R_4NX போன்ற உப்புகள் இருவகையான கரைப்பான்களிலும் எளிதில் மின்பகு பொருளாகவே செயல்படுகின்றன. ஏனெனில், இவ்விரண்டு கரைப்பான்களுக்கும் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பு அதிகமாயிருப்பதுதான் காரணம். கரைப்பானுடன் சேர்மம் உண்டாவதென்பது அவ்வளவு முக்கியமன்று. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியுள்ள கரைப்பான்களில் பலவகைப்பட்ட உப்புகளும் எவ்வித மாறுபாடுமில்லாமல் ஓரேவிதமாகச் செயல்படுவதால் இவ்வகையான கரைப்பான்களுக்குச் சமமட்டக்

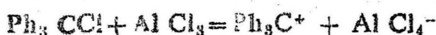
கரைப்பான்கள் (levelling solvents) எனப் பெயர். மாறாக, நைட்ரோசேர்மங்கள், நைட்ரைல்கள் போன்ற கரைப்பான்களுக்கு வேறுபடுத்தும் (differentiating) கரைப்பான்கள் எனப் பெயர். ஏனெனில், பலவகைப்பட்ட உப்புகளின் வேறுபாட்டை இவ்வகைக் கரைப்பான்கள் எடுத்துக்காட்டுகின்றன. சரிமட்டக் கரைப் பான்கள் நேர் அயனி, எதிர் அயனி ஆகிய இருவகை அயனிகளுட னும் சேர்ந்து சேர்மங்கள் உண்டாக்குவதற்கு வசதியாக எலெக்ட் ரான் வழங்கியாகவும், எலெக்ட்ரான் வாங்கியாகவும் செயல் படுவதுதான் அவைகளின் சிறப்புப் பண்புகளின் முதல் காரணம். இரண்டாவது காரணம், அவற்றின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் அளவு அதிகமாயிருப்பது. குறிப்பிட்ட மின்பகு பொருளின் பிரிகை வீதத்தை அதிகப்படுத்துவதற்குக் காரணம் அயனியும், கரைப்பானின் மூலக்கூறும் ஒன்றுசேர்ந்து அயனிக் கரைப்பான் (solvation) இணைப்பு உண்டாவதாகும். அயனிக் கரைப்பான் இணைப்பு நிகழ்ந்த அயனிகள் உருவத்தில் பெரியனவா யிருப்பதால் தனித்தும் அயனிக் கரைப்பான் பிணைப்பில்லாதது மான அயனிகளைவிட ஒன்றுக்கொன்று அதிக இடைவெளியுடன் செயல்படுகின்றன. ஒன்றுக்கொன்று எதிராக மின்னேற்றப்பட்ட இரு அயனிகளின் இடைவெளி குறிப்பிட்ட அளவுக்குக் குறைவாக இருப்பின் இந்த அமைப்பு ஒரு பிரிகை புரியாத மூலக்கூறுபோல் செயல்படும். ஆகையால், அயனிகளின் இடைவெளி அதிகமாவ தனால் பிரிகை வீதம் அதிகமாகும் என்று தெரிகிறது. ஆகை யால், அயனிக் கரைப்பான் பிணைப்பு என்பது ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் ஓர் உப்பு அயனிகளாகப் பிரிவதற்குத் துணை புரியும். அயனிக் கரைப்பான் பிணைப்பு என்பது எப்போதுமே

$Cu(NH_3)_4^{++}$, $Cu(H_2O)_4^{++}$ இவைபோலச் சக பிணைப்பாக இருக்க

வேண்டுமென்பதில்லை. அயனியைச் சுற்றிக் கரைப்பான் இரு முனையி (dipole) மூலக்கூறுகள் ஒழுங்காக அமைந்திருப்பதால், அயனிக் கரைப்பான் பிணைப்பு நிலை மின்வகைப் பிணைப்பாயிருக் கலாமென நம்புவதற்கு இடமிருக்கிறது. இரு முனையின் மதிப்பு அதிகமாயுள்ள கரைப்பான் அயனிக் கரைப்பான் பிணைப்பு உண் டாவதற்குப் பெரிதும் வழிசெய்யு வகையிருப்பதால் கரைசலின் பிரிகை விகிதம் கூடுவதற்கு உதவி புரிகிறது.

அமில அமைடுகள், நைட்ரோ சேர்மங்கள் போன்ற கரை பொருள்கள், இரவ அமோனியா, ஹைட்ரசின் போன்ற கரைப் பான்களில் கரைந்து மின்கடத்து திறனுள்ள கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன. இவ்வகையான அயனிப் பிரிகை வகையில் கரை

பொருள் கரைப்பான் ஆகிய இரண்டும் ஒன்றுசேர்ந்து ஒரு சேர்மத்தைக் கொடுத்திருக்கின்றன என நம்புவதற்கு இடமிருக்கிறது. திரவ சல்ஃபர் டை ஆக்ஸைடில் கரைத்த டிரைபீனைல் மீத்தைல் குளோரைடும் ஒரு நல்ல மின்கடத்து திறனுள்ள கரைசலைக் கொடுக்கிறது. மற்றும் நைட்ரோ மீத்தேன், நைட்ரோ பென்சீன், அசிட்டோன் போன்ற கரைப்பான்களிலும் கரைந்து சுமாரான மின்கடத்துதிறனுள்ள கரைசல்களைக் கொடுக்கிறது. ஆனால், குளோரோஃபாரம், பென்சீன் போன்ற கரைப்பான்களோடு சேர்மம் உண்டாவதில்லையாகையால், அக் கரைசல்களுக்கு மின்கடத்து திறன் கிடையாது. உருகிய அலுமினியம் குளோரைடு ஓர் எளிய மின்கடத்தியானாலும், டிரைபீனைல் மீத்தைல் குளோரைடை அதில் கரைத்தால் அக் கரைசல் மின்கடத்து திறனைப் பெறுகின்றது. அதன் காரணத்தைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து அறியலாம்.



$$Ph_3\,CCl + Al\,Cl_3 = Ph_3C^+ + Al\,Cl_4^-$$

அமில, காரச் சமநிலையாக்கும் வினையிலிருந்து இவ் வினை வேறுபட்டது என்று சொல்லமுடியாது. ஏனெனில், இங்கு ஹைட்ரஜன் அயனியை ஒரு மூலக்கூறிலிருந்து மற்றொரு மூலக்கூறுக்கு மாற்றுவதற்குப் பதிலாகக் குளோரைடு அயனியை இடப்பெயர்ச்சி செய்திருக்கிறது.

ஃபாரடேயின் மின்பகுப்பு விதிகள்

1834ஆம் ஆண்டு ஃபாரடே என்னும் விஞ்ஞானி கரைசல்களின் வழியாகச் செலுத்தும் மின்சாரத்தின் அளவுக்கும் அதனால் மின்முனைகளில் படியும் உலோகங்கள் அல்லது வெளியேறும் வாயுக்கள் இவைகளின் எடைக்குமுள்ள தொடர்பைத் தம்முடைய ஆராய்ச்சியின் முடிவாக வெளியிட்டார். இம் முடிவுகளைக் கீழ்க்கண்ட இரு விதிகளாகக் கொடுக்கலாம்.

1. ஒரு மின்பகுபொருள் கரைசல் வழியாகச் செல்லும் மின்சாரத்தின் அளவும் அதனால் கரைசலில் நிகழும் வேதிச் சிதைவின் அளவும் நேர்விகிதச் சமமாக இருக்கும்.

2. ஒரே அளவு மின்சாரத்தைச் செலுத்துவதனால் வெளிப்படும் பல பொருள்களின் எடைகளும் அவைகளின் வேதிச் சமான எடைகளும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட மின்பகு பொருள் கரைசலின் வழியாக ஒரே அளவு மின்சாரத்தைப் பல கால அளவுகளுக்குச் செலுத்தி,

எதிர் மின்முனையில் படியும் பொருளின் எடையைக் கண்டு முதல் விதியைச் சோதிக்கலாம். ஒவ்வொரு சோதனையிலும் மின்முனையில் படிந்த பொருளின் எடை மின்சாரம் பாய்ந்த நேரத்திற்கு நேர் விகிதச் சமமாயிருக்கும். மற்றும் மின்சாரம் பாயும் நேரத்தை மாறிலியாக வைத்து மின்சாரத்தின் அளவை மாற்றலாம். மின்முனையில் படிந்த பொருள்களின் அளவும் மின்சாரத்தின் அளவும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும்.

ஒரே அளவு மின்சாரத்தை வேறுபட்ட பல கரைசல்களின் வழியாகச் செலுத்தி இரண்டாவது விதியைச் சோதிக்கலாம். நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலம், சில்வர் நைட்ரேட்டு, காப்பர் சல்ஃபேட்டு ஆகிய கரைசல்களின் வழியாக ஓர் ஆம்பியர் மின்சாரத்தை ஒரு மணி நேரம் செலுத்தினால் அந்தந்த எதிர் மின்முனையில் படியும் அல்லது வெளியாகும் பொருள்களின் அளவு வருமாறு :

ஹைட்ரஜன்	=	0·0379	கிராம்
சில்வர்	=	4·0248	,,
காப்பர்	=	1·186	,,

இவை எல்லாம் கீழ்க்கண்ட விகிதத்தில் இருக்கின்றன :

$$1{\cdot}008 : 107{\cdot}88 : 31{\cdot}78$$

இவ் விகிதங்கள் இம் மூன்று தனிமங்களின் சமமான எடைகளாகும். நீர் உள்ள ஊடகம், மற்றும் நீரற்ற ஊடகம் வழியாகப் பல சோதனைகளை நிகழ்த்தியதன் பயனாக, சாதாரணமாகச் சோதனைகளில் காணும் பிழைகளை ஒதுக்கினால் ஃபாரடே விதிகளின் துல்லியத்தை நிலைநாட்டுவதற்கு வேண்டிய சான்றுகள் கிடைக்கின்றன, சாதாரணமாக, சோதனைச் சாலைகளில் நிகழ்த்தும் பரிசோதனைகளில் காணும் பிழைகளைத் தவிர உன்னிப்பாகக் கவனிக்கப்படவேண்டிய பல பிழைகள் ஃபாரடே விதிகளுக்கு அப்பாற்பட்டதாகப் பல சோதனைகளின் முடிவில் தெரிகின்றன. சோடிய உலோகத்தை அமோனியத் திரவத்தில் கரைத்து மின்பகுப்புச் செய்யும்போது கிடைத்த சோடியத்தின் எடை எதிர்பார்த்ததைவிட மிகக் குறைவு. மின்கடத்துதல் முழுவதும் மின்பகு பொருள்களினால் நிகழும் பொழுதுதான் ஃபாரடே விதிகள் முற்றும் பொருந்தும் என்பதை நாம் மறுத்தலாகாது. அமோனியத் திரவத்தில் கரைந்த சோடிய உலோகக் கரைசலில் ஓரளவு மின் கடத்துதல் எலெக்ட்ரான்களினால் நிகழ்ந்ததாகும். ஃபாரடே விதிகளை உச்ச அளவு நிலைகளிலும் சோதித்துப் பார்க்

கலாம். அதாவது சுமார் 260°C வெப்பநிலைக்குச் சூடிட்டு உருக்கிய சோடியம் நைட்ரேட்டு, பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டு ஆகிய கலவையில் சில்வர் நைட்ரேட்டைக் கரைத்துக் கிடைக்கும் கரைசல் வழியாகவும், சில்வர் நைட்ரேட்டைச் சாதாரண வெப்பநிலைகளில் நீரில் கரைத்துக் கிடைக்கும் கரைசல் வழியாகவும் ஒரே அளவு மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால் எதிர் மின்முனைகளில் படியும் வெள்ளி ஒரே அளவாக இருக்கிறது. மற்றும்—55°C வெப்பநிலையில் பிரிடீனில் கரைத்த சில்வர் நைட்ரேட்டும், சாதாரண வெப்பநிலைகளில் நீரில் கரைத்த சில்வர் நைட்ரேட்டும் ஒரே அளவு மின்சாரத்தைச் செலுத்தும்போது ஒரே அளவு வெள்ளியைத்தான் கொடுக்கின்றன. நீரில் கரைத்த சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசல் சுமார் 1500 வாயுமண்டல அழுத்த நிலையிலும் எவ்வித மாற்றமும் இல்லாமல் செயல்படுகிறது.

ஃபாரடே என்னும் மின் அளவும் அதை வரையறுத்தலும்

ஃபாரடேயின் விதிகளின்படி ஒரு சமான எடை அளவுப் பொருளை வெளியேற்றத் தேவைப்படும் மின் ஆற்றலின் அளவு அப் பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்தது அன்று. ஒரு சமான எடைப் பொருளை வெளியேற்றுவதற்கு வேண்டிய மின் ஆற்றலின் அளவுக்குப் பெயர் 'ஃபாரடே' என்பதாகும். அதை F என்னும் குறியீட்டினால் குறிக்கலாம். அதன் அளவு 96500 கூலம் ஆகும். மின் முனையில் வெளியேறும் ஒரு பொருளின் சமான எடை எண் E எனக் கொண்டால், 96500 ஆம்பியர் மின் ஆற்றலை ஒரு விநாடி காலம் பாய்ச்சினால் E கிராம்கள் வெளியேறும். ஆகவே, ஃபாரடேயின் முதல் விதியின்படி C-ஆம்பியர் மின் ஆற்றலை t-விநாடிகளுக்குச் செலுத்தினால் w-கிராம்கள் பொருள் மின்முனையில் படியுமானால் கீழ்க் கண்ட சமன்பாடு உண்மையாகிறது.

$$w = \frac{CtE}{96500}$$

ஓர் ஆம்பியர் மின் ஆற்றலை ஒரு விநாடி செலுத்தினால் அதாவது ஒரு கூலம் அளவு ஆற்றலைச் செலுத்தினால் வெளியேறும் அளவுப் பொருளின் அளவு $\frac{E}{96500}$ கிராம் ஆகும். இதற்குத்தான் அப் பொருளின் மின்வேதிச் சமான (electro chemical equivalent) எடை எனப் பெயர். இதை e - என்னும் குறியீட்டினால் காட்டினால் $w = cte$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

இதில் w-மின்முனையில் வெளியேறும் பொருளின் எடை (கிராம் களில்), c = செலுத்தும் மின் ஆற்றலின் வலிமை (ஆம்பியர்களில்), t = மின்சாரம் செலுத்தும் காலம் (விநாடிகளில்), e-என்பது மின் முனையில் வெளியேறும் பொருளின் சமான வேதி எடையாகும். சில முக்கியமான தனிமங்களின் மின்வேதிச் சமான எடைகள் கீழே தரப்பட்டிருக்கின்றன.

மின்வேதிச் சமான எடைகள்-மில்லி கிராம்/கூலம்

தனிமம்	e	தனிமம்	e
ஹைட்ரஜன்	0·01045	காப்பர்	0·3294
ஆக்ஸிஜன்	0·08290	புரோமின்	0·8281
குளோரின்	0·36743	சில்வர்	1·1180
அயர்ன்	0·2893	மெர்க்குரி	1·0394

மேலே கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் முடிவுகளும் மற்றும் சமன்பாடு களும் ஃபாரடே விதிகளின் அளவறி முடிவுகளாகும். இம் முடிவு களைப் பயன்படுத்திக் குறிப்பிட்ட அளவு மின்சாரத்தைச் செலுத்து வதனால் வெளியேறும் பொருளின் எடையைக் கணக்கிடலாம். அல்லது வெளியேறிய பொருளின் எடையிலிருந்து மின்சுற்று வழி யாகப் பாய்ந்து சென்ற மின்சாரத்தின் அளவைக் கணக்கிடலாம். மேலே குறிப்பிட்ட காரியத்திற்குப் பயன்படும் கலத்திற்குக் கூலா மீட்டர் எனப் பெயர்.

சில்வர்க் கூலாமீட்டர் என்னும் கலத்தில் சில்வர் நைட்ரேட்டு நீர்க் கரைசல் வழியாக மின்சாரத்தைச் செலுத்திப் படியும் சில்வரின் எடையிலிருந்து ஃபாரடேயின் மிகவும் சரியான மதிப் பைக் கணக்கிடலாம். சுமார் பத்துக்கும் மேற்பட்ட விஞ்ஞானிகள் அவ்வப்போது ஃபாரடேயின் மதிப்பைச் செய்முறைகளால் கணக் கிட்டிருக்கிறார்கள். இவர்கள் கையாண்ட முறைகளில் பிழை புகாமல் இருக்கக் கடைப்பிடிக்க வேண்டிய கட்டுப்பாடுகளாவன:

ஒன்று, சில்வர் நைட்ரேட்டு மிகவும் சுத்தமான நிலையில் இருக்கவேண்டும். இரண்டு, நேர் மின் முனையிலிருந்து விழும் நேர் மின்முனை அழுக்கு (anode mud) என்று சொல்லப்படும் சிறு வெள்ளித் துகள்கள், எதிர் மின்முனையில் விழாமல் பாதுகாத்தல் வேண்டும். மூன்று, மின்முனையில் படியும் வெள்ளியினிடையில் நீர் மற்றும், சில்வர் நைட்ரேட்டுத் தங்காமல் பார்த்துக் கொள்ளுதல் வேண்டும்.

அமிலம் கலந்த (சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலிலிருந்து பல முறை படிகமாக்கப்பட்ட) சில்வர் நைட்ரேட்டுப் படிகங்கள் மீண்டும் உருக்கிச் சுத்தப்படுத்தப்படுகின்றன. சோதனைக்கு எடுத்துக் கொண்ட சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலில் 100 கன சென்டிமீட்டரில் சுமார் 10 முதல் 20 கிராம் உப்புக் கரைந்து நிற்கும். அக் கரைசல் நடுநிலையில் இருக்கவேண்டும். நேர்மின்முனை சுத்தமான வெள்ளியாகவும் கலத்தில் கொள்ளக்கூடிய பெரிய அளவாகவும் அமைந்திருக்கும். சதுர சென்டிமீட்டருக்குக் குறைந்தபட்ச அளவு 0·2 ஆம்பியர் மின் அடர்த்தி அமைந்திருக்கவேண்டும். நேர் மின் முனையிலிருந்து வெள்ளித் துகள்கள் எதிர்மின் முனையில் விழாதிருக்கும் பொருட்டு நேர்மின் முனையை நுண்துளை மலிந்த பீங்கானில் தொங்கவிடுவது வழக்கம். பிளாட்டினம் அல்லது வெள்ளியாலான கிண்ணம் எதிர்மின் முனையாகும். மின்பகுப்பு முடிந்தவுடன் தூம்புக் குழாய் (siphon) வழியாகக் கரைசலை உறிஞ்சி எடுத்துவிட்டுப் படிந்திருக்கும் வெள்ளியை நன்குகக் கழுவிவிட்டுக் கிண்ணத்தைச் சுமார் 150°C சூடுகாட்டி எடை காணவேண்டும். கூடியிருக்கும் எடையிலிருந்து எதிர்மின் முனையில் படிந்த வெள்ளியின் எடையைக் காணலாம். மேலே சொன்ன முறைகளைக் கையாண்டால் பிழையின் அளவு சுமார் 0·004 சதவிகிதத்திற்குக் குறைகிறது.

ஃபாரடேயின் மதிப்பை அளவிடுவதற்குச் செய்யும் சோதனையில் மின்சாரத்தின் அளவை ஒரே நிலையில் வைத்து மின் ஆற்றலின் அளவைக் கணக்கிடுதல் வேண்டும். இவ்வாறு நுணுக்கமான முறையில் சோதனை செய்து பார்த்ததில் ஒரு கூலம் மின் ஆற்றல் 1·1180 மில்லி கிராம் எடைச் சில்வரை வெளியேற்றுகிறது என்பது கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. சில்வரின் அணு எடை எண் 107.88.

ஆகையால் ஃபாரடேயின் மதிப்பு $\frac{107.88}{0·0011180}$ = 96494 கூலங்கள்

எனத் தெரிகிறது. சாதாரண அளவீட்டு முறைகளில் ஃபாரடேயின் மதிப்பை 96500 கூலங்கள் எனக் கொள்கிறோம். சில்வர்க் கூலாமீட்டர் வழியாகக் கண்ட ஃபாரடேயின் மதிப்பை அயோடின் கூலாமீட்டரைக் கொண்டு சரிபார்க்கலாம். அயோடின் கூலாமீட்டரில் மின் முனைகள் பிளாட்டின இரிடிய உலோகக் கலவையாலானவையாகும். நேர்மின் முனையைச் சுற்றிப் பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலும் எதிர்மின் முனையில் அயோடின் கரைந்த பொட்டாசியம் அயோடைடும் வைக்கப்பெற்றிருக்கும். மின்சாரம் பாயும் போது நேர்மின் முனையில் அயோடைடு அயனிகள் அயோடினாக மாறிப் பொட்டாசியம் அயோடைடில் கரைந்து நிற்கும். எதிர்

மின் முனையில் அயோடின் அயோடைடு அயனிகளாக மாறி நிற்கும். சோதனை முடிந்தவுடன் மின் முனைகளைச் சுற்றியுள்ள கரைசல்களைத் தனித்தனியாக வெளியே எடுத்துப் பரிசோதித்து எவ்வளவு மாறுதல் நிகழ்ந்திருக்கிறது எனக் கணக்கிடலாம். இவ்வகையில் கணக்கிட்டுக் கிடைத்த ஃபாரடேயின் மதிப்பும், சில்வர்க் கூலாமீட்டர் வழியாகக் கிடைத்த ஃபாரடேயின் மதிப்பும் ஒத்திருப்பதைக் காணலாம்.

மின்சாரத்தை அளக்கும் முறை

ஃபாரடேயின் மதிப்புப் பிழையறத் தெரிந்திருப்பதால் மின் சுற்றில் ஒரு கூலாமீட்டரை இணைத்து அதன் எதிர்முனையில் படியும் பொருளிலிருந்தும் அதன் சமான எடையிலிருந்து மின் சுற்றின் வழியாகப் பாயும் மின்சாரத்தின் அளவைக் கணக்கிடலாம். பலவகையான கூலாமீட்டர்கள் பழக்கத்திலிருக்கின்றன. சில்வர் மற்றும் அயோடின் கூலாமீட்டர்கள் பயன்படுத்தப்பட்டிருப்பதால் இவைகளின் உதவியால் ஃபாரடேயின் மதிப்பைப் பிழையறக் கணக்கிடலாம். இதனைக் கையாளுவதனால் ஏற்படும் சிரமங்களினால் அயோடின் கூலாமீட்டரை நடைமுறையில் பயன் படுத்துவதில்லை. சாதாரணமாகப் பயன்படுத்தப்படும் சில்வர்க் கூலாமீட்டரில் எதிர்மின் முனையில் படியும் சில்வர்த் துகள்கள் பருமனாகவும் சரியாக மின்முனையில் ஒட்டாமலும் இருப்பது இக் கூலாமீட்டரின் முக்கியக் குறைபாடாகும். ஹைட்ரோஃபுளோரிக் அமிலமும் போரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையில் சில்வர் ஆக்ஸைடைக் கரைத்துக் கிடைக்கும் கரைசலை மின்பகு பொருளாகப் பயன்படுத்தி இக் குறைபாட்டைப் போக்கலாம்.

சோதனைச்சாலையில் பொதுவாகக் காப்பர்க் கூலாமீட்டரைப் பயன்படுத்தலாம். இதில் காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் கரைசல் மின்பகு பொருளாகப் பயன்படுகிறது. காப்பர்த் தகடுகளில் படியும் காப்பரின் எடையைக் கணக்கிடலாம் அமிலம் கரைந்த கரைசலில் (அதிலும், வாயு மண்டலம் ஆக்ஸிஜன் படும்படியாக இருக்கும் போது) காப்பர் எதிர்மின் முனை பாதிக்கப்படுவது, பிழைபடுவதற்குக் காரணமாயிருக்கிறது. மற்றும் நடுநிலையிலுள்ள கரைசலாக இருந்தால் குப்ரஸ் ஆக்சைடு படிவதால் பிழை ஏற்படுகிறது. நடைமுறையில் குறுகிய பரப்புள்ள எதிர்மின் முனையைப் பயன் படுத்தியும், குறைந்த அளவு அமிலத் தன்மையுள்ள கரைசலைப் பயன்படுத்தியும், குறைந்த வெப்பநிலையில் சோதனைகளை நிகழ்த்தியும் இக் குறைபாடுகளைப் போக்கலாம். மின்பகு பொருள் கரைசலில் ஈத்தைல் ஆல்கஹால் அல்லது டார்ட்டாரிக் அமிலம் இவற்றில் ஒன்றைக் கலப்பதன் மூலம் எதிர்மின் முனையில்

ஆக்ஸிஜன் ஏற்றம் நடவாதபடி தடுக்கலாம். நேர்மின் முனை களாக உள்ள இரு காப்பர்த் தகடுகளின் மத்தியில் அதே அளவுள்ள ஒரு காப்பர்த் தகட்டை எதிர் மின்முனையாகப் பயன்படுத்தலாம். எதிர்மின்முனையில் மின் ஆற்றலின் அடர்த்தி ஒரு சதுர சென்டி மீட்டருக்கு 0·002 ஆம்பியரிலிருந்து 0·02 ஆம்பியர் வரை இருக்க லாம். சோதனையின் முடிவில் எதிர்மின் முனைத் தகட்டைக் கழற்றி நீரில் நன்றுகக் கழுவிச் சுமார் 100°C வெப்பநிலையில் உலர வைக்க வேண்டும். ஒரு கூலம் மின்சாரம் 0·3294 கிராம் காப்பரைப் படியவைக்கும் என்ற கணக்கில் மின்சுற்று வழியாகச் சென்ற மின்சாரத்தின் அளவைக் கணக்கிடலாம். சிறு அளவுள்ள மின் சாரத்தை மின்பகுப்பு வாயுக் கூலாமீட்டர் (Electrolytic gas coulometer) என்ற கலத்தைக் கொண்டு அளக்கலாம். சல்ஃப்பூரிக் அமிலம் மற்றும் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் ஹைட்ராக் சைடு வழியாக மின்சாரத்தைச் செலுத்தி வெளிப்படும் ஹைட் ரஜன் அல்லது ஆக்ஸிஜன் வாயுக்களின் பருமனிலிருந்து பாய்ந்து செல்லும் மின்சாரத்தை அளவிடலாம். அமிலக் கரைசலுக்குப் பிளாட்டின மின் முனைகளையும், காரக் கரைசல்களுக்கு நிக்கல் மின் முனைகளையும் பயன்படுத்த வேண்டும். ஒரு ஃபாரடே மின்சாரம் பாய்வதனுல் ஒரு கிராம் சமான எடை ஹைட்ரஜனும் ஒரு கிராம் சமான எடை ஆக்ஸிஜனும் வெளியேறும்.

ஃபாரடே விதிகளின் பொதுவான பயன்கள்

இதுவரை ஃபாரடே விதிகள் எதிர்மின் முனைகளில் படியும் பொருள்களின் அளவுகளைப் பற்றித்தான் பார்த்தோம். ஆனுல், இவ் விதிகள் இரு மின் முனைகளிலும் ஏற்படும் மாற்றங்கட்கும் பொருந்தும். அயோடின் கூலாமீட்டரில் எதிர்மின்முனையில் நிகழும் மாற்றமும் நேர்மின்முனையில் ஏற்படும் மாற்றமும் ஒன்றுக்கொன்று சமமானவை எனக் கண்டோம். இதேவிதமான அமிலங்கள் அல்லது காரங்களை மின்பகுப்புச் செய்யும்போது உடன் இணைவான (secondary) மாற்றங்கள் எதுவும் நிகழாவிடின், வெளிப்படும் ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பருமன் ஆக்ஸிஜன் வாயு வைப் போல் இரு மடங்காக இருக்கும்.

மேலே சொன்ன உதாரணங்களில் நேர்மின் முனைகள் தாக்கு தலுக்குட்படினும் மாறுபடாமல் நிற்பவையாகும். ஆனுல் துத்த நாகம், வெள்ளி, தாமிரம் அல்லது மெர்க்குரி போன்ற உலோகங் களை நேர்மின் முனைகளாகக் கொண்டு குறிப்பிட்ட அளவு மின்சாரத்தைச் செலுத்தினுல் எதிர்மின்முனைகளில் இவ் வுலோ கங்கள் படியும் எடையின் அளவு நேர்மின்முனைகளில் கரையும்.

இவ் வுண்மை பல சோதனைகள் மூலம் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

அயோடின் கூலாமீட்டரில் எதிர்மின் முனையில் அயோடின் அணுக்கள் அயோடைடு அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படுகின்ற மாற்றத்திற்கு ஃபாரடே விதிகள் பொருந்துகின்றன. உண்மையில் மின்பகுப்பு நடக்கும் எல்லா வகையான ஆக்ஸிஜனிறக்க மாற்றங்கட்கும் இவ் விதிகள் பொருந்தும். அயக அயனிகள் அயச அயனிகளாகவும், பெர்ரிசையனைடு அயனிகள் பெர்ரோசையனைடு அயனிகளாகவும், குவினோன் மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரோகுவினோனாக மாறுபடுவதும் இதற்கு உதாரணங்கள். நேர்மின் முனைகளில் நடக்கும் மின்பகுப்பு ஆக்ஸிஜனேற்ற மாற்றங்கட்கும் இவ் விதிகள் பொருந்தும்.

மேலே கொடுத்த விவரங்களில் ஒரு மின்முனையில் ஒரு வகையான இரசாயன மாற்றங்கள் மட்டும்தாம் நிகழ்வதாகப் பார்த்தோம். ஆனால், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட மாற்றங்கள் ஒரே மின் முனையில், ஒரே நேரத்தில் நிகழ்வதைப் பல உதாரணங்களில் காணலாம். நிக்கல் சல்ஃபேட்டு உப்புக்கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது நிக்கல் உலோகம் படிவதைத்தவிர எதிர்மின் முனையில் ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியாவதையும் பார்க்கலாம். ஸ்டானிக் உப்புக் கரைசல் வழியாக மின்சாரத்தைச் செலுத்தும் போது ஒரே சமயத்தில் ஸ்டானிக் அயனிகள், ஸ்டானஸ் அயனிகளாக மாறுவதையும், ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுவதையும், வெள்ளீயம் எதிர்மின் முனையில் படிவதையும் காணலாம். மற்றும் நீர்த்த, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் வழியாக மின்சாரம் பாயும்போது ஆக்ஸிஜன் வாயுவும் குளோரின் வாயுவும் நேர்மின் முனையிலிருந்து சேர்ந்து வெளியேறுவதைக் காணலாம். மேற் சொன்ன அத்தனை நிகழ்ச்சிகளிலும் எதிர்மின் முனையில் படிந்த அல்லது ஆக்ஸிஜன் இறக்கம் செய்யப்பட்ட பொருள்களின் சமான எடைகளும் நேர்மின் முனையில் வெளியேறிய அல்லது ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யப்பட்ட பொருள்களின் சமான எடைகளும் ஃபாரடே விதிகளுக்குப் பொருத்தமாக அமைந்திருக்கின்றன. குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் நிக்கல் சல்ஃபேட்டுக் கரைசல் வழியாக ஒரு ஃபாரடே மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால் 25.48 கிராம் எடை நிக்கல் எதிர்மின் முனையில் படிகிறது. ஆனால், ஃபாரடே விதிகளின் படி 29.34 கிராம் எடை படியவேண்டும். முழுச் சமான எடைஅளவு

படிவதற்கு மாறாக $\frac{25.48}{29.34} = 0.8684$ சமான எடை அளவுதான்

படியும். அதே நேரத்தில் $1 - 0.8684 = 0.1316$ சமான எடை அளவு ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுகிறது.

ஃபாரடே விதிகளின் தனிச்சிறப்பு

எதிர்மின் முனையில் ஒரு கிராம் சமான எடையளவு அயனிகளை மின்னிறக்கம் செய்வதாயிருந்தாலும், நேர்மின்முறையில் ஒரு கிராம் சமான எடையளவு அயனிகள் உண்டாவதாயிருப்பினும் தேவைப்படும் மின்சாரத்தின் அளவு ஒரு ஃபாரடேயாக இருப்பதால் ஒரு கிராம் சமான எடை அளவு அயனிகள் ஒரு ஃபாரடே மின் ஆற்றலைத் தாங்கி நிற்கின்றன என்று சொல்வது பொருத்த மாகும். இவ் வயனிகளின் இணைதிறன் Z-எனக் கொண்டால் ஒரு மோல் அயனிகள் அதாவது Z கிராம் சமான எடையளவு அயனிகள் Z-ஃபாரடே அல்லது ZF கூலங்கள் மின் ஆற்றலைத் தாங்கி நிற்கின்றன எனக் கொள்ளலாம். ஒரு மோலில் அவ காட்ரோ எண் அதாவது N அயனிகள் இருப்பதால் ஓர் அயனி யிலுள்ள மின் ஆற்றலளவு $\frac{ZF}{N}$ கூலம் எனத் தெரிகிறது. Z-என்பது முழு எண். ஆகையால், அதாவது ஓரிணைதிறனுள்ள அயனி களுக்கு ஒன்றாகவும், ஈரிணைதிறனுள்ள அயனிகளுக்கு இரண்டாக வும் இதேபோல் மற்ற உயரிணைதிறனுள்ள அயனிகளுக்கு வேறு முழு எண்களாகவும் உள்ளது. ஆகையால், ஓர் அயனியினுடைய மின் ஆற்றலின் அளவு $\frac{F}{N}$ என்ற ஓர் அடிப்படை அலகின் ஒன்று அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சில மடங்குகளாக இருக்கவேண்டு மெனத் தெரிகிறது. இம் முடிவின்படி பார்த்தால் பொருள் எப்படி அணுக்களாலானதோ அதே விதமாக மின்சாரமும் $\frac{F}{N}$ என்னும் அலகு அல்லது மின்சார அணுவினாலானது எனத் தெரிகிறது. இந்த மின் அலகும் எலெக்ட்ரானுடைய மின் ஆற்றலும் சமம் என நம்புவதற்குப் பல காரணங்கள் உள்ளன.

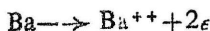
$$\epsilon = \frac{F}{N}$$

இந்த விவாதத்தின்படி ஓரிணைதிறனுள்ள அயனி அல்லது ஒற்றை மின்னாற்றலுள்ள எதிர் அயனி, ஓர் அணுவிலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரான் பிரியும்போது உண்டாகிறது எனத் தெரிகிறது. அதாவது,



$$Na \longrightarrow Na^{++} + \epsilon$$

ஈரிணைதிறனுள்ள அயனி, ஓர் அணு இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை வெளிவிடும்போது உண்டாகிறது.



$$Ba \longrightarrow Ba^{++} + 2\epsilon$$

இவ்விதமாக, ஓர் அணு, ஓர் எலெக்ட்ரானுடன் கூடும்போது ஓரிணைதிறனுள்ள அயனி உண்டாகிறது.

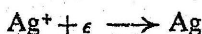


$$Cl + \epsilon \longrightarrow Cl^{-}$$

பொதுவாக, ஓர் அயனியின் இணைதிறனும் அதன் மின் ஆற்றல் எண்ணும் சமமாகும். மற்றும் ஓர் அயனிக்கும் அதற்குப் பொருந்துகிற சமநிலைத் துகளுக்குமுள்ள வேறுபாடு அவ் வயனியின் மின் ஆற்றல் எண்ணுக்குச் சமமான எலெக்ட்ரான்களின் தொகையாகும்.

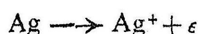
மின்பகுப்பில் எலெக்ட்ரான்களின் பங்கு

ஓரிணைப்புத்திறனுடைய அயனியின் மின் ஆற்றல் அலகை எலெக்ட்ரானுடையது என்று கண்டபின் மின்பகுப்பு நிகழ்ச்சியைப் பற்றிய முழு விவரமும் அறிய முடிகிறது. படம் 1-ல் கண்டுள்ளபடி ஒரு மின்சுற்று வழியாக மின்சாரம் பாயும்போது மின்கலத்தின் வெளியில் நேர்மின் முனையில் இருந்து எதிர்மின் முனைக்கு மின்சாரம் பாய்வதைப் பார்க்கலாம். மின்சுற்று முற்றுப் பெறுவதற்குக் கரைசலிலுள்ள எதிர்மின் முனையில் எலெக்ட்ரான்களை அகற்றுவதற்கு ஏதாவது ஒரு நிகழ்ச்சியும், நேர்மின் முனையில் எலெக்ட்ரான்களை வழங்குவதற்குப் பொருத்தமான நிகழ்ச்சியும் நடைபெற வேண்டும். நேர்மின்ஆற்றல் கொண்ட அயனிகள் மின் ஆற்றல் பெறுவதும், மின் ஆற்றலை விடுவதும் முறையே அந்த மின் முனைகளில் நிகழ்வதால் இந் நிகழ்ச்சி நடைபெறுவதற்குள்ள சூழ்நிலை அமைகிறது. எனவே, பொதுவாக எலெக்ட்ரான்கள் மூலமாக மின்சாரம் பாய்ந்து செல்லும் உலோக மின்கடத்திகளினின்று மின்பகுபொருள் கரைசலுக்கு மின்சாரம் பாயும் சமயம் எலெக்ட்ரான்கள் உண்டாவது அல்லது அவை நீக்கப்படுவது போன்ற ஒரு வேதிமாற்றம் நிகழும். உதாரணமாக, சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலின் எதிர்மின் முனையில் ஒவ்வொரு சில்வர் அயனியும் ஓர் எலெக்ட்ரானை மின்முனையிலிருந்து பெற்றுக் கொண்டு உலோகச் சில்வர் அணுவாக மாறுகிறது. அதாவது,



$$Ag^{+} + \epsilon \longrightarrow Ag$$

சில்வர் நேர்மின் முனையில் எலெக்ட்ரான்கள் வழங்கப்பட வேண்டு மாகையால் அணுக்கள் அயனிகளாக மாறும்பொழுது இது சாத்தியமாகிறது. அதாவது,



$$Ag \longrightarrow Ag^{+} + \epsilon$$

நேர்மின் முனை பிளாட்டினத்தைப் போல் எளிதில் தாக்கு தலுக்குட்படாமல் உலோகத்தாலானதாயிருப்பின், நேர் அயனி கள் மின்னாற்றலை விடுவதால் எலெக்ட்ரான்கள் கிடைக்கின்றன.

உதாரணமாக,



$$OH^{-} \longrightarrow OH + \epsilon$$

இம் மாற்றத்தையடுத்து,



$$2\,OH \longrightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

இம் மாற்றத்தின் முடிவில் ஆக்ஸிஜன் வாயு வெளியேறுகிறது. அல்லது

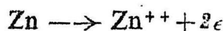


$$Cl^{-} \longrightarrow Cl + \epsilon$$

இதைத் தொடர்ந்து $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$ என்னும் மாற்ற மேற்பட்டுக் குளோரின் வாயு வெளியேறுகிறது. எதிர்மின் முனையில் நீக்கப்படும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும் நேர் மின்முனையில் தேவைப்படும் எண்ணிக்கையும் ஒன்றாயிருப்பதால், மின்சுற்றில் பாய்ந்து செல்லும் மின்சாரத்தின் அளவைப் பொறுத்துச் சமான எடை அளவு வேதிமாற்றங்கள் மின்முனை களில் நிகழும். ஃபாரடே விதிகளும் விளக்கம் கூறுவதற்கு எலெக்ட்ரான்கள் மின்முனைகளில் செயல்படுகின்றன என்ற கருத்து மிகவும் பயன்படுகிறது. உலோகங்களின் வழியாக மின் சாரத்தை எலெக்ட்ரான்கள் சுமந்து செல்கின்றன என்றும், கரைசல்களின் வழியாக அயனிகள் சுமந்து செல்கின்றன என்றும் தெளிவாகத் தெரிகிறது. எதிர் அயனி ஒரு பக்கமும், நேர் அயனி மற்றொரு பக்கமும் சென்றாலும் இருவகை அயனிகளும் சுமந்து செல்லும் மின்னாற்றலின் அளவு தவழ்ந்து செல்லும் எலெக்ட்ரான்களுக்குச் சமான அளவாகும்.

எலெக்ட்ரான்களின் இடமாற்றம் காட்டும் சமன்பாடுகள் மின் பகுப்பு நடக்கும் நேரங்களில் மின்முனைகளில் நிகழும் மாற்றங்

களைக் குறிக்கவும் அல்லது மின்சாரத்தை உண்டாக்கும் மின்கலங்களில் நிகழும் மாற்றங்களைக் குறிக்கவும் மின்வேதியியலில் பயன் படுகின்றன.



$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2\epsilon$$

இச் சமன்பாட்டின் மூலம் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களைக் கொடுத்துவிட்டு நாகஅணு நாக அயனியாக மாறுகிறது என்றும், மற்றும் ஒரு கிராம் அணு நாகத்தை ஒரு மோல் அல்லது ஒரு கிராம் அயனி, நாக அயனிகளாக மாற்றுவதற்கு இரண்டு ஃபாரடே மின் ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது என்றும் தெரிந்து கொள்கிறோம். பொதுவாக, ஒரு மின்முனையில் நிகழும் மாற்றத்தில் Z எலெக்ட்ரான்கள் பங்கு கொள்கின்றன என்றால், Z ஃபாரடே மின்னாற்றலைச் செலுத்தி இம் மாற்றம் நிகழ்கிறது எனப் பொருள்.

---

2. மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்துதிறன்

(Conductivity of Electrolytes)

நியம மின்தடையும் மின்கடத்துதிறனும்

உலோக மின்கடத்திகளைப் போலவே கரைசல்களும் ஓமின் விதிக்கு உட்படுகின்றன. ஓமின் விதிப்படி, ஒரு மின்கடத்தி வழியாகப் பாய்ந்து செல்லும் மின்னோற்றலுக்கும் மின்னழுத்தத் திற்கும் தொடர்பு உள்ளது. இவ் விதியாவது பாய்ந்து செல்லும் மின்னோற்றல் I-என்பது மின்னழுத்தம் E-க்கு நேர்விகிதச் சமமாக வும், R-என்னும் மின்தடைக்கு எதிர்விகிதச் சமமாகவும் அமைந் திருக்கிறது. அதாவது, $I = \frac{E}{R}$

முழுவதும் ஒரே மாதிரியான ஒரு மின்கடத்தியின் மின் தடை யின்னளவு அதன் நீளத்திற்கு (l செ.மீ.) நேர்விகிதச் சமமாகவும், அதன் குறுக்குவெட்டுப் பரப்பிற்கு (a ச.செ.மீ) எதிர்விகிதச் சம மாகவும் அமைந்திருக்கிறது. ஆகையால் $R = r\ l/a$ ஓம்கள். இங்கு 'r' என்பது ஒரு மின்கடத்தியின் மாறிலியாகும். அதற்கு நியம மின்தடை எனப் பெயர். ஓம், செ.மீ. அலகுகளில் இதைக் குறிப்பிடலாம். நியம மின்தடை என்பது ஒரு செ.மீ. நீளமும், ஒரு ச.செ.மீ. குறுக்குப் பரப்பும் உள்ள ஒரு மின்கடத்தியின் மின் தடையாகும். அதாவது ஒரு செ.மீ. கனசதுரத்தின் எதிர் எதிரே யுடைய இரு பக்கங்களினிடையே அடங்கியுள்ள பொருளின் மின் தடையாகும்.

ஒரு மின்கடத்தியின் நியம மின்கடத்து திறனென்பது, நியம மின்தடையின் தலைகீழ் விகிதமாகும். இதை κ (Kappa) என்னும்

குறியால் காட்டலாம். இவ் வரையறையின்படி $\kappa = 1/r$

ஆகையால் $R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{a}$ ஓம்களாகும்.

மற்றும் $\kappa = \frac{l}{a.R}$ ஓம்கள்/செ.மீ.

R-என்பது ஓம்களாகவும், l என்பது செ.மீட்டராகவும், a என்பது ச.செ.மீட்டராகவும் இருப்பதால், κ-ன் அலகு ஓம்$^{-1}$ செ.மீ.$^{-1}$ எனத் தெரிகிறது. மின்கடத்துதிறன் c-என்பது மின் தடை R-ன் எதிரிடையாகும் (reciprocal).

ஆகையால், $c = \kappa \frac{a}{R}$ ஓம்கள்$^{-1}$ (1)

ஒரு மின்கடத்தியின் வழியாக ஒரு வோல்ட் மின்னழுத்தத்தைச் செலுத்தி, நியம மின்கடத்துதிறனின் சரியான பொருளை உணரமுடியும். E-ன் மதிப்பு ஒன்றுகையால் ஓமின் விதிப்படி பாய்ந்து செல்லும் மின்னாற்றல் I-ன் மதிப்பு $\frac{1}{R}$ என்றாகிறது. மின் கடத்து திறனின் மதிப்பும் இதுவே. ஒரு க.செ.மீட்டருக்கு a-ம் l-ம் ஒன்றுகையால் c-ன் மதிப்பும், κ-ன் மதிப்பும் சமமாகிறது. ஆகையால், ஒரு கனசதுர மின்கடத்தியின் வழியாக ஒரு வோல்ட் மின்னழுத்தத்தைச் செலுத்தினால் பாய்ந்து செல்லும் மின்னாற்றலின் ஆம்பியர் அலகின் அளவும் நியம மின் கடத்து திறனின் ஓம்$^{-1}$ செ.மீ.$^{-1}$ அலகும் சமமாகின்றன.

சமான அளவு கடத்துதிறன் (Equivalent Conductivity)

மின்பகு பொருள்களுக்குச் சமான அளவு மின்கடத்து திறன் என்ற அளவைப் பயன்படுத்துகிறோம். சமான அளவு கடத்து திறன் λ என்பது ஒரு கரைசலில் ஒரு கிராம் சமான எடையளவு மின்பகு பொருள் முழுவதும் அயனிகளாக நின்று மின் கடத்தும் ஆற்றலாகும். ஒரு செ.மீ. இடைவெளியுள்ளதும் மிகப் பெரிதுமான இரு சமதூர மின்முனைகள் இருப்பதாகக் கொள்வோம். இரு மின்முனைகளுக்கிடையில் ஒரு கிராம் சமான எடையளவு மின் பகு பொருளைக் கொண்ட கரைசலை வைப்பதாகக் கொள்வோம். அப்படியானால் மின்முனைகளை மூடியிருக்கும் கரைசலின் பருமன் v க.செ.மீட்டருக்குச் சமம் ஆகும். இங்கு v க.செ.மீ. என்பது ஒரு கிராம் சமான எடையளவு மின்பகு பொருள் கரைந்த கரை

சலின் பருமனாகும். இந்த அமைப்பின் மின்கடத்து திறன்தான் அக் கரைசலின் λ என்னும் சமான எடையளவு மின்கடத்து திறனாகும். இதன் மதிப்பை முதலாவது சமன்பாட்டிலிருந்து அடையலாம். இங்கு a என்பது v க.செ. மீட்டர்களுக்குச் சமம்

l என்பது ஒரு செ.மீ. ஆகும்.

ஆகையால் $\lambda = \kappa v$ (2)

இங்கு v-என்பது ஒரு கிராம் சமான எடையளவு கரைந்த கரைசலின் நீர்த்தலாகும் (dilution). இந்தப் பருமனைக் க.செ.மீ. அலகில் குறிக்கலாம். 'c' என்பது கரைசலின் அடர்வு ஆகும். இதை ஒரு லிட்டரில் கிராம் சமான எடையளவில் குறித்தால்,

v என்பது $\frac{1000}{c}$ ஆகிறது. ஆகையால், இரண்டாவது சமன் பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\lambda = 1000 \frac{\kappa}{c}$$

ஆகவே, ஒரு கரைசலின் அடர்வும் அதன் நியம மின்கடத்து திறனும் தெரிந்திருந்தால், அதன் சமான மின்கடத்து திறனைக் கணக்கிடலாம். κ-ன் அலகு ஓம்$^{-1}$ செ.மீ.$^{-1}$ என்றிருப்பதால், λ-ன் அலகு ஓம்$^{-1}$ செ.மீ.^{2} என்றாகிறது.

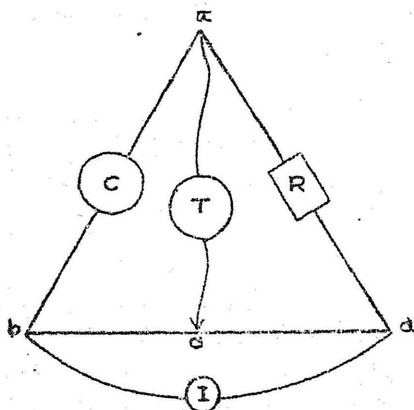
சில வேளைகளில், மூலக்கூறு மின்கடத்து திறனுக்கு μ என்னும் குறி கையாளப்படுகிறது. இது ஒரு மூலக்கூறிடையின், அதாவது ஒரு மோலின் (mole) மின்கடத்து திறனாகும். vm என்பது ஒரு மோல் மின்பகு பொருளைக் கொண்ட கரைசலின் க.செ.மீ. அலகில், பருமனாகும் ஒரு லிட்டரில் உள்ள மின் பகு பொருளின் அடர்வை c-மோல்கள் எனக் கொண்டால்,

$\mu = \kappa vm = \frac{1000\ \kappa}{c}$. ஓரிணை திறனுள்ளவைகளாகிய அயனி களைக் கொண்ட மின்பகு பொருளுக்கு, λ-ம் μ-வும் ஒரே மதிப் புடையவைகளாகும்.

மின்பகு பொருள்களின் மின்தடைகளை அளத்தல்

முதன் முதலாக மின்பகு பொருள்களின் மின்தடைகளை அளக்கும் சோதனைகளில் ஏறுமாறான முடிவுகள் கிடைத்ததனால் ஓமின் விதி மின்பகு பொருள்களின் கரைசலுக்குப் பொருந்தாது

என்ற ஒரு கருத்து நிலவியது. பிறகு நேர் மின்னோட்டத்தைப் பயன்படுத்தியதால்தான் இந்த ஏறுமாறான முடிவுகள் கிடைத்தன என்று தெரியவந்தது. ஆகையால், பிழைகளை நீக்கியவுடன் பார்க்கும்பொழுது, ஓமின் விதி உலோகக் கடத்திகளுக்குப் பயன் படுவதைப் போலவே மின்பகு பொருள் கடத்திகளுக்கும் பயன்படு மெனத் தெரிகிறது. ஒரு கரைசலின் வழியாக நேர் மின்னோட்டத் தைச் செலுத்தினால் மின்முனைகளில் வேதிமாற்றமேற்பட்டு வாயுக்கள் வெளியாகின்றன. மற்றும் கரைசலின் இயைபும் (composition) மாறுகிறது. இயைபு மாறுவதால், கரைசலின் மின்கடத்து திறன் மாறுகிறது. வாயுக்கள் வெளியேறுவதால் மின்முனைகளில் பாய்ந்து செல்லும் மின்னாற்றலை எதிர்த்துச் செயல் படும் மின்னழுத்தம் (opposing E.M.F.) உண்டாகிறது. இந்த மாற்றத்திற்குப் பெயர் துருவகரணம் (Polaraisation) ஆகும். துருவ கரணமாகாத மின்முனைகளைப் பயன்படுத்தியும் கரைசலின் அடர்வு மாற்றம் மிகக் குறைவாக வரும்படியாக மிகக் குறைந்த அளவு மின்னாற்றலைப் பயன்படுத்தியும் மேலே சொன்ன குறை களைப் போக்கலாம். குறைவான ஆற்றலோடு அதிவிரைவாக மாறும் மாற்று மின்னோட்டத்தின் உதவியால் கரைசல்களின்



படம் 2

பெரும்பாலான ஆராய்ச்சிகள் நடந்திருக்கின்றன. மாற்று மின் னோட்டம் பயன்படுத்துவதன் நோக்கம் வருமாறு: வினாடிக்குச் சுமார் ஓராயிரம் தடவை மின்னோட்டத்தைத் திசை திருப்புவதால் மின்னோட்டத்தின் ஒவ்வொரு துடிப்பின் பயனாக விளையும் துருவ

கரணத்தை அடுத்த துடிப்பினால் விளையும் பயன் முற்றிலும் அழித்துவிடுகிறது. கொல்ராஷ் முறையில் தூண்டும் சுருள்கம்பியைப் (induction coil) பயன்படுத்தி மாற்று மின்னோட்டத்தை உண்டாக்கினார். பிறகு தொலைபேசியை (Telephone) மாற்று மின்னோட்டத்தைக் கண்டுபிடிக்கும் சாதனமாகப் பயன்படுத்தினார். சில மாறுதல்களுடன் இச் சாதனம் இன்னும் பயன்பட்டு வருகிறது. படத்தில் காட்டியபடி (படம்-2) ஒரு வீட்ஸ்டோன் சுற்றமைப்பில் மின்பகு பொருள் கரைசலைக்கொண்ட மின்கலத்தைப் பொருத்தி, அதன் மின்தடையை அளக்கலாம்.

ab என்னும் கம்பியினிடையில் C என்னும் மின்கலமும், ad என்னும் கம்பியினிடையில் R என்னும் மின்தடைப் பெட்டியும், ao என்னும் நகர்ந்து தொடர்புகொள்ளும் கம்பியினிடையில் T என்னும் தொலைபேசியும் அமைந்திருக்கின்றன. I என்பது மாறுபட்ட மின்னோட்டமுண்டாக்கும் சாதனம். அது b என்னும் புள்ளிக்கும் d என்னும் புள்ளிக்குமிடையே பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. $b\odot$ மற்றும் $\odot d$ ஆகிய இருபாகங்களையுடைய bd என்னும் கம்பி ஒரே சுற்றளவானதும், பிளாட்டினத்தால் செய்ததும் ஆகும். bd என்னும் கம்பியைத் தொட்டுக்கொண்டிருக்கும் தொடர்பை (sliding contact) ஒரு முனையிலிருந்து மெதுவாக மற்றொரு முனையை நோக்கி நகர்த்திக்கொண்டு போனால் தொலைபேசியில், ஒலி கீழ்மட்டத்திற்குப் போகுமிடத்தில் $\odot$ என்னும் புள்ளியைக் கண்டறிய வேண்டும். ab மற்றும் ad ஆகிய இரு பக்கங்களிலுமுள்ள மின்தடைகளின் விகிதமும் $b\odot$ மற்றும் $\odot d$ ஆகிய இரு நீளங்களின் விகிதமும் சமமாயிருக்கும். மின்தடைப் பெட்டியில் மின்தடையை ஏற்றியும் இறக்கியும் மாற்றிப் பெட்டியின் மின்தடையையும், மின்கலத்தின் மின்தடையையும் கூடிய வரை சமமாயிருக்கும்படி செய்தால் $\odot$ என்னும் புள்ளி bd என்னும் கம்பியின் நடுவில் அமையும். $\odot$ என்னும் புள்ளியைத் திட்டவட்டமாகக் காணும் முயற்சியில் சிறிது தவறு நேரிடினும் மின்கலத்தின் மின்தடையின் மதிப்பை அளப்பதில் அதிகப் பிழை ஏற்படாது இரைச்சலோடு செயல்படினும் சாதாரணமாக மின்கடத்து திறனை அளக்கும் எல்லாச் சோதனைகளிலும் தூண்டும் சுருள்கம்பியைத்தான் பயன்படுத்துகிறார்கள். நல்ல திருத்தமான முடிவு காண வேண்டியிருந்தால் மின் அலைகள் மாறி மாறிப் பாயும் வெற்றிடக் குழாயைப் (Vacuum tube oscillator) பயன்படுத்தலாம். இவ்வகையான குழாய்களின் முக்கியமான பயன் என்னவெனில் அவைகளில் அதிக இரைச்சல் உண்டாவதில்லை; விலையும் குறைவு; மற்றும் கூடிய வரையில் இரண்டு பக்கமும் சரி சமமாகப் பாயும் மாற்று மின்னோட்டத்தைக் கொடுக்கின்றன. சரியான

முறையில் பயன்படுத்தினால் தொலைபேசியைக் கொண்டு மிகச் சிறிய அளவு மின்னோட்டத்தையும் கண்டறியலாம். தொலைபேசி தான் சரியான சாதனமென்று இன்றும் எல்லோராலும் ஒப்புக் கொள்ளப்படுகிறது. தொலைபேசியின் தரத்தை மேலும் உயர்த்த வேண்டுமானால் அதனுடன் ஒரு வெற்றிடக் குழாய் ஒலிபெருக்கியைப் (Vacuum tube amplifier) பொருத்தலாம். குறிப்பாக, மின் தடை அதிகமாகவுடைய நீர்த்த கரைசல்களுக்கு இம் முறை மிகவும் பயன்படும்.

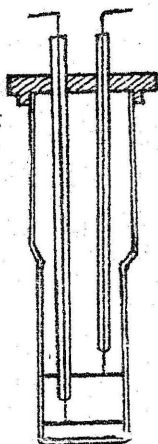
சாதாரணச் சோதனைகளில் வினாடிக்கு 60 சுற்றுள்ள மாற்று மின்னாற்றலைப் பயன்படுத்தி மின்கடத்து திறனை அளக்கலாம். பொதுவாக மின்கடத்து திறனை அளப்பதற்குச் சமதூரத்திலுள்ள இரு பிளாட்டினத் தகடுகளை மின்முனைகளாகப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். இத் தகடுகளின் இடைவெளி மாறாமலிருக்கும் பொருட்டு அவைகளை ஒரு குழாயில் பொருத்தி மின்கலத்துடன் ஒட்டி வைத்திருப்பது வழக்கம். துருவகரண விளைவுகளை முழுவதும் நீக்கும் பொருட்டு, மாற்று மின்னோட்டத்திற்குத் துணைபுரியும் வகையில், இம் மின்முனைகளின்மேல் நன்றாகப் பொடி செய்த பிளாட்டின உலோகத்தைப் படியவைப்பது கொல்ராஷ் காட்டிய முறையாகும். இவைகட்குப் பிளாட்டினம் பூசப்பட்ட பிளாட்டின (platinised platinum) மின்முனைகள் என்று பெயர். மூன்று சதவிகிதக் குளோரோ பிளாட்டினிக் அமிலமும், 0·02 அல்லது 0·03 சதவிகித காரீய அசெட்டேட்டும் கலந்த கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்து பிளாட்டினப் பூச்சுப் பூசுவது வழக்கம். பிளாட்டினப் பூச்சு விடாது பிடித்துக்கொள்வதற்கும் சமச்சீராகப் படிவதற்கும் காரீய அசெட்டேட் உதவுகிறது என்று சொல்லப்படுகிறது. வெகு நுணுக்கமாகப் பொடி செய்த பிளாட்டினத் துகள்களின் மிகப் பெரிய பரப்பளவு (surface area), மின்முனைகளில் மாற்று மின்னோட்டத்தால் மாறி மாறி வெளிப்படும் ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் ஆகிய இரு வாயுக்களும் ஒன்றுசேருவதற்கு வினைவேக மாற்றியாக அமைந்திருக்கிறது என்ற கருத்து நிலவுகிறது. ஆகவே, துருவகரணத்தால் விளையும் மின் அழுத்தம் உண்டாகாமல் தடுக்கப்படுகிறது. பொதுவாக, பிளாட்டினம் பூசிய பிளாட்டின மின்முனைகளின் குணங்கள் சாதகமாக இருப்பினும் சில வேளைகளில் அவை பாதகமாக இருக்கின்றன. அங்ககச் சேர்மங்களை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்வதற்கு வினைவேக மாற்றியாக அமைவது, கரைசலிலுள்ள கரைபொருள்களைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்து, அப் பொருள்களின் அடர்த்தியைக் குறைப்பது போன்ற பாதகமான விளைவுகளையும் உண்டாக்குகின்றன. ஆராய்ச்சியாளர்கள் சிலர், கருநிறமுள்ள பிளாட்டினப் பூச்சை நன்றாகக் பழுக்கக்காய்ச்சிக் குளிர

வைத்துப் பழுப்பு நிறமாக மாற்றினால் அம் மின்முனைகள் துருவ கரணங்களின் விளைவுகளைக் குறைப்பதில் சற்று மந்தம் ஏற்படினும், கரை பொருளைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வது பெரிதும் குறைகிறது. மற்றும் சிலர் வழவழப்பான பிளாட்டினத் தகடுகளை மின்முனை களாக்குகிறார்கள்.

மின்கடத்து திறன் அளக்கும் மின்கலங்கள்

கொஞ்சமும் கரையாத பைரக்ஸ் அல்லது படிகக்கல் கண்ணாடி யாலான மின்கலங்கள், மின்கடத்து திறனை அளப்பதற்குப் பயன் படுத்தப்படுகின்றன. சோதனைக்கு முன்பு இம் மின்கலங்களை நன்றாகக் கழுவி நீராவியைச் செலுத்தவேண்டும். சாதாரணச் சோதனைச்சாலை உபயோகத்திற்குப் படத்தில் கண்டபடி மின்கலத் தைப் பயன்படுத்தலாம்.

தொழிற்சாலைக்குப் பயன்படும் விதத்தில் வேதிமாற்றத்தில் நடுநடுவே மாதிரிக்குக் கரைசலை எடுத்து அவ்வப்போது மின் கடத்து திறனை அளப்பதற்கு வேறுவகையான மின்கலங்கள் பயன் படுகின்றன.



படம் 3

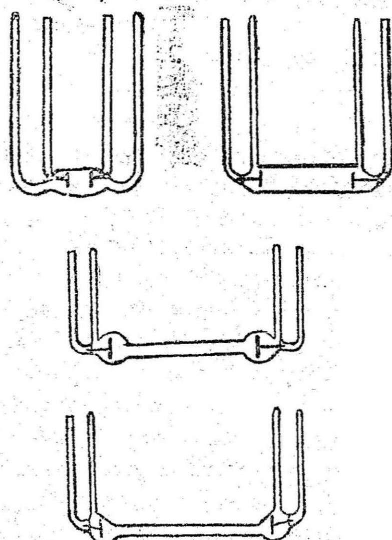
முன்பே விளக்கியபடி, மின்கலத்திலுள்ள கரைசலின் மின்தடையை (R) அளக்கலாம். ஆகையால் $\kappa = \frac{l}{a.R}$ என்னும் சமன்பாட்டில் l என்பது இரு மின்முனைகளுக்கும் உள்ள இடை வெளி, மற்றும் a என்பது மின்னோட்டம் பாய்ந்து செல்லும் மின்பகு பொருள் கரைசலின் குறுக்குப் பரப்பாகும். ஒரு குறிப்பிட்ட மின்கலத்திற்கு l/a என்னும் விகிதம் மாறிலியானதால் அதற்கு மின்கல மாறிலி (cell constant) எனப் பெயர். K என்னும் குறியால் காட்டில் இதை $k = \frac{K}{R}$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. சாதாரணமாகப் பழக்கத்திலுள்ள மின்களுக்கு l, மற்றும் a ஆகிய அளவுகளைப் பிழையில்லாமல் அளப்பதும் கடினம். அது விரும்பத்தக்கதும் அன்று. ஆகையால், மின்கல மாறிலி நேர்வழியை விட்டுச் சுற்று வழியாகக் கண்டறியப்படுகிறது. நேரடி முறையில் நியம மின் கடத்து திறனை அளந்தறிந்த ஒரு மின்பகு பொருள் கரைசலைச் சோதனைக்குரிய கலத்தில் எடுத்து அதன் மின்தடையை அளந்

தால் மேலே குறிப்பிட்ட சமன்பாட்டின் உதவியால் அம் மின் கலத்தின் K என்னும் மின்கல மாறிலியை எளிதில் கணக்கிடலாம். இக் காரணத்திற்காக அநேகமாக எப்போதும் பயன்படும் மின்பகு பொருள் பொட்டாசியம் குளோரைடு ஆகும். இதன் நியம மின் கடத்து திறனை இம்மியும் பிசகு இல்லாமல் அளந்தறிகிருர்கள்.

இம்மியளவும் பிசகாது மின்கடத்து திறனை அளப்பதற்கு வேண்டிய மின்கலனை அமைப்பதற்குப் பல காரணக் கூறுகளை (factors) மனத்தில் இருத்தவேண்டும். துருவகரண விளைவினுல் வரும் பிழை $\frac{P^2}{wR^2}$ என்னும் அளவைப் பொறுத்திருக்குமென அறிமுறையில் கண்டு கொல்ராஷ் வெளியிட்டார். இங்கு P என்பது துருவகரண விளைவினுல் உண்டான மின்னழுத்தம்; R என்பது மின்கலத்திலுள்ள கரைசலின் மின்தடை; w என்பது மாற்று மின்னோட்டத்தின் அதிர்வு எண் (frequeney) ஆகும். ஆகையால், சோதனையின் சூழ்நிலைகளைச் சரியாக அமைத்து wR^2 என்னும் அளவை P^2 என்னும் அளவைப்போல் பல மடங்காக மாற்றினுல், சோதனையில் வரும் பிழைகளை வெகுவாகக் குறைக்கலாமெனத் தெரிகிறது. w அல்லது R அல்லது இரண்டையும் போதிய அளவு உயர்த்திவைத்தால் இது சாத்தியமாகும். மாற்று மின்னோட்டத்தின் அதிர்வு எண்ணை உயர்த்துவதற்கு ஓர் உச்சவரம்பு உண்டு. அதாவது, விநாடிக்கு ஆயிரம் முதல் நாலாயிரம் சுற்று வரையுள்ள மாற்று மின்னோட்டத்தைத்தான் தொலைபேசி மூலம் கேட்க முடியும். ஆகையால், மின்தடையின் மதிப்பை மிக அதிகமாக உயர்த்த வேண்டும். ஆனுல், மின்தடையின் மதிப்பு மிக மிக அதிகமாகப் போனுல் மின்னோட்டத்தின் அளவு வெகுவாகக் குறைந்து தொலைபேசி மூலம் கேட்க முடியாத அளவு ஒலி குறைந்து அதனுல் வீட்ஸ்டோன் சுற்றமைப்பில் உள்ள கம்பியில் ஒலி கீழ்மட்டத்திற்குப்போவதைக் காட்டும் புள்ளியைக்கண்டறிவது கடினமாகும். வெற்றிடக் குழாய் ஒலிபெருக்கி உதவியுடன் மின்பகு பொருள்களின் மின்தடைகளை அளக்கும்போதுகூடச் சுமார் 50,000 ஓம்கள் வரைதான் பிழையின்றித் திருத்தமாக அளக்க முடியும். குறைந்த மின்தடைகளை அளப்பதற்கு மின்முனைகள் நன்ருகப் பிளாட்டினப் பூச்சுப் பூசியிருக்கவேண்டும். ஆனுல், இப்படிச் செய்வதற்கும் ஓர் எல்லையுள்ளது. சோதனை செய்து பார்க்கும்போது சுமார் 1000 ஓம்கள் வரைதான் பிழையின்றி அளக்க முடிகிறது. ஆகவே, ஒரு மின்கலத்தில் அளக்கக்கூடிய உயர்ந்தநிலை அல்லது தாழ்ந்தநிலை மின்கடத்திகள் 50 : 1 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன. சோதனைகள்

வழியாகக் கண்டறிந்த மின்பகுபொருள் கரைசல்களின் நியம மின் கடத்து திறன்களின் அளவு சுமார் 10^{-1}-லிருந்து 10^{-7} ஓம்கள்$^{-1}$ செ.மீ.$^{-1}$ ஆகக் காணப்படுகின்றன. ஆகவே, குறைந்தது மூன்று வெவ்வேறு பரும அளவுள்ள மின்கலங்கள் அதாவது வெவ்வேறு மின்கல மாறிலிகளையுடைய மின்கலங்கள் சோதனைக்குத் தேவைப் படும்.

மின்னோட்டம் பாய்ந்து செல்வதனால் கரைசல்களின் வெப்ப நிலை உயராமல் இருக்கும்படி மின்கல அமைப்பு அமையவேண்டும். கூடியவரை அதிக அளவு கரைசலை எடுத்துக்கொண்டும் அல்லது மின்கலத்தில் கரைசல் நிறைந்து நிற்கும் குழாயை நீண்ட, குறுகிய வடிவில் அமைத்தும் இக் குறையைப் போக்கலாம். இப்படிச் செய் வதால் வெப்பச் சீர்நிலைக் கருவியிலுள்ள (Thermostat) திரவத் தோடு மின்கலம் நெருங்கி இருப்பதால் வெப்பநிலை மாறாது.



படம் 4

மேலே குறிப்பிட்ட முன்யோசனைகளை மனத்தில் நிறுத்தி 4ஆவது படத்தில் காட்டியபடி உருவாக்கப்பட்ட நான்கு வகை யான மின்கலங்கள் நடைமுறையில் பயன்படுகின்றன.

மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்து திறன்களில் வெப்பநிலைக் குணகம் (Temperature co-efficient) பொதுவாக உயர்ந்து காணப் படுகிறது 10-க்கு இரண்டு சதவிகிதமாகும். சரியான முறையில் மின்கடத்து திறனை அளப்பதற்கு வெப்பநிலை 0·01°C-க்குள் மாறு பாடு இருக்கும்படி அமைக்கவேண்டும். வெப்பச் சீர்நிலைக் கருவி யில் நீரைப் பயன்படுத்தக்கூடாது. மின்னாற்றல் பாயும்போது ஒழுக்கு (leakage) ஏற்பட்டால் நீர் ஒரு மின்கடத்தி ஆகையால் சோதனையின் முடிவில் பிழை ஏற்படக்கூடும். ஆகையால், மின் கடத்தும் தன்மையற்ற ஹைட்ரோ கார்பன் எண்களுள், ஏதாவது ஒன்றை வெப்பச் சீர்நிலைக் கருவியில் பயன்படுத்தலாம்.

கரைப்பான் தயாரிப்பு-மின்கடத்து திறனீர் (Conductivity water)

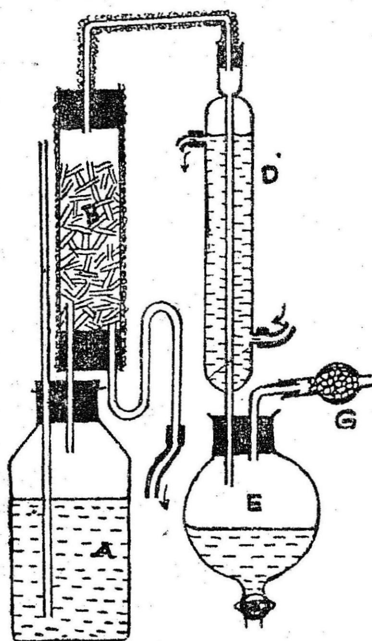
காய்ச்சி வடித்த நீர் ஒரு நல்ல மின்கடத்தி அன்று ஆயினும் கார்பன் டையாக்ஸைடு, அமோனியா முதலிய மாசுப் பொருள்கள் காற்றில் காணப்படுவதாலும் கண்ணாடிப் பாத்திரத்திலிருந்து கரைந்துவிடுவதாலும் அதன் மின்கடத்து திறன் கணிசமான அளவுக்கு உயர்ந்துவிடுகிறது. அதனால் மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்து திறனைப் பிழையில்லாமல் அளப்பது கடினமாகிறது. எளிதில் மின்பகாப் பொருள் கரைசல்களில் இவ்வகை மாசுகள் காணப்பட்டால் இதனால் ஏற்படும் பிழை கணிசமான அளவுக்கு முடிவைப் பாதிக்கிறது. ஏனெனில், இம் மாசுகளின் மின்கடத்து திறனும் எளிதில் மின்பகாப் பொருள்களின் கரைசல்களின் மின் கடத்து திறனும் ஏறத்தாழச் சம அளவில் உள்ளவை. மின்பகு பொருளின் மின்கடத்து திறனும், மாசுப் பொருள்களின் மின் கடத்து திறனும் ஒன்றுடன் ஒன்று கூட்டிக் கணக்கிடும்படி அமைந் திருந்தால் பிழைதிருத்தம் எளிதாகிவிடும். மொத்த மின்கடத்து திறனிலிருந்து கரைப்பானின் மின்கடத்து திறனைக் கழித்தால் மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்துதிறன் கிடைத்துவிடும். வெகு சில கரைபொருள்களுக்கு மட்டும் இம் முறை பொருந்து கிறது. பெரும்பாலான அமைப்புகளில் நீரிலுள்ள மாசு மின்பகு பொருளின் பிரிகை வீதத்தை மாற்றியும் வேதிவினை மாற்ற மேற் படுத்தியும் இடர் விளைவிக்கிறது. ஆகையால், சோதனையில் கண்டறிந்த மின்கடத்துதிறன் கரைசலிலுள்ள பொருள்களி னுடைய மின்கடத்துதிறன்களின் கூட்டுத் தொகையாகாது. ஆகவே, கூடியவரை எவ்விதமான மாசும் இல்லாத நீரை மின் கடத்துதிறன் அளக்கும் கரைசலைத் தயார் செய்வதற்குப் பயன் படுத்தவேண்டும். இவ்வகையான நீருக்குத்தான் மின்கடத்து திறனீர் எனப் பெயர்.

இதுவரை கோல்ராஷ்தாம் மிகவும் சுத்தமான மின்கடத்து திறனீர் தயார் செய்திருக்கிறார். காய்ச்சி வடித்த நீரை நாற்பத்திரண்டு முறை மீண்டும் மீண்டும் காய்ச்சி வடித்ததன் பயனாக $18^{\circ}C$ வெப்பநிலையில் $0{\cdot}043 \times 10^{-6}$ மோ/செ.மீ. நியம மின் கடத்துதிறனுள்ள நீரைத் தயார் செய்தார். இத்தகைய நீரைத் தயார் செய்வது மிகவும் கடினமானதால் $0{\cdot}05$ முதல் $0{\cdot}06 \times 10^{-6}$ மோ.செ.மீ. மின்கடத்துதிறனுள்ள நீரைச் சோதனைச்சாலையில் தயாரிக்கலாம். கார்பன் டை ஆக்சைடை நீரிலிருந்து முற்றிலும் விலக்குவது கடினம். இதற்கு இரண்டு முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. நீராவி குளிர்ந்து வடியும் கலத்தில், சுத்தமான காற்றை அதிவேகமாகச் செலுத்துவது முதல் முறை; அல்லது கொதிநீரிலிருந்து வரும் நீராவியில் ஒரு சிறு அளவை மட்டும் குளிரவைத்து வடியவிட்டுப் பெரும்பான்மையான பாகம் கரைந்திருக்கும் வாயுக்களைச் சுமந்துகொண்டு வெளியேறவிடுவது இரண்டாவது முறை. காற்றைக் கொஞ்சமும் நீரில் கரையவிடாமல் இருந்தால்தான் மிகமிகச் சுத்தமான நீர் கிடைக்கும். ஆனால், சாதாரணச் சோதனைகட்கு அவ்வளவு சுத்தமான நீர் தேவையில்லை. ஆகையால், காற்றிலுள்ள கார்பன் டை-ஆக்சைடு நீரில் கரைந்து ஒரு சமநிலை (equilibrium) அமைப்பை உருவாக்கி அந்த நீரைப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். இந்த முறையில் கிடைக்கும் 'சமநிலைநீர்' (equilibrium water) சாதாரண எல்லாச் சோதனைகளுக்கும் பயன்படும். இதன் நியம மின்கடத்துதிறன் $0{\cdot}8 \times 10^{-6}$ மோ/செ.மீ. ஆகும். செம்பால் செய்த பெரிய கொதிகலனில் (boiler) காய்ச்சி வடித்த நீரை எடுத்து அதனுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு மற்றும் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் ஆகிய இரு பொருள்களையும் கரைத்து, காய்ச்சி, வெளிவரும் நீராவியைச் செம்பால் செய்த குழாய்களின் வழியாகச் செலுத்திச் சீனக் கண்ணாடிக் குடுவைகளில் மின்கடத்து நீரைப் பிடிப்பது முன்னாள் வழக்கம். மின்கடத்து நீர் தயாரிக்கும் தற்கால முறையைக் கவனிப்போம்.

சாதாரணச் சோதனைச்சாலைத் தேவைக்கு வேண்டிய அளவு மின்கடத்து நீர் தயார் செய்வதற்கு 5ஆவது படத்தில் காட்டியபடி ஒரு வாலை பயன்படுகிறது. செம்பால் செய்த தகரக் குவளையில் காய்ச்சி வடித்த நீரை (*A*) எடுத்து அதில் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு, பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு ஆகிய இரு பொருள்களையும் கரைத்து நீரைக் கொதிக்க வைக்கவேண்டும்.

நீண்ட பைரக்ஸ் கண்ணாடிக் குழாய் வழியாக நீராவி வெளியாகிச் சிறுசிறு பைரக்ஸ் கண்ணாடிக் குழாய்த் துண்டுகளால் நிரப்பப்பட்ட நீண்ட அகலமான பைரக்ஸ் கண்ணாடிக் குழாய் (*B*) வழி

யாகச் செல்கிறது. இக் குழாய் வழியாகச் செல்லும் நீராவியின் ஒரு பகுதி திரவமாக மாறி, குழாயிலுள்ள இரு கண்ணாடித் துண்டுக் குழாய்களையும் கழுவி விட்டு வெளியேறுகிறது. மீதமுள்ள நீராவி லீபிக் ஆற்று கலம் (Leibig's condenser) (*D*) வழியாக வெளியேறித் திரவமாகக் கீழேயுள்ள பைரக்ஸ் கண்ணாடிச் சாடியில் விழுகிறது. இந்தக் கண்ணாடிச் (*E*) சாடியின் வாயில் சோடாச் சுண்ணாம்புக் கலவையுள்ள குழாயைப் (*G*) பொருத்தி வைப்பதால் கார்பன் டை ஆக்சைடு சாடிக்குள் போகாமல் தடுக்கப்படுகிறது. வாலையிலிருந்து முதலில் வடியும் நீரை வெளியே விட்டுவிட்டு, பிறகு சுத்தமான பைரக்ஸ் கண்ணாடிப் பாத்திரத்தில் சேமித்து வைக்கவேண்டும்.



படம் 5

அயனி பரிமாற்றுப் பிசின்களைக் கொண்டு மின்கடத்து திறனீரைத் தயாரித்தல்

(Preparation of Conductivity Water by using ion exchange).

சோதனைச்சாலைகளில் பயன்படுத்தும் மின்கடத்து நீரைத் தயாரிப்பதற்கு அயனிமாற்றுப் பிசின்கள் பெரிதும் உதவுகின்றன; நேர் அயனி, எதிர் அயனி ஆகிய இரு அயனிகளையும் பரிமாற்றம் செய்யும் பிசின்களின் வழியாக வாலை வடிநீரைப் பாய்ச்சினால் வெளியேறும் நீர் இருவகை அயனிகளும் நீங்கிச் சுத்தமான மின் கடத்து நீராகிறது. இவ்வகைப் பிசின்கள் பல பெயர்களில் கடைகளில் கிடைக்கின்றன. வாலைவடி நீரிலுள்ள நேர் அயனிகளை ஹைட்ராக்சில் அயனிகளும், எதிர் அயனிகளை ஹைட்ரஜன்

அயனிகளும் அகற்றி அவைகளுக்குப் பதிலாக இவை தங்கு கின்றன. இவ் விரண்டு அயனிகளும் ஒரேயளவில் இருப்பதால், நீரில் மற்ற அயனிகள் எதுவும் இல்லாமல் சுத்தமான நீராகிறது. வாலேவடி நீரைப் பயன்படுத்தினுல், ஒரு முறை பயன்படுத்தும் அயனிபரிமாற்றுப் பிசினேக் கொண்டு ஏராளமான மின்கடத்து நீரைத் தயாரிக்கலாம். நீண்ட உபயோகத்திற்குப் பிறகு அயனி பரிமாற்றுப் பிசின்களுக்குப் புத்துயிரளிக்கலாம். நேர் அயனி பரிமாற்றம் செய்யும் பிசின் வழியாகச் சோடியம் ஹைடிராக் சைடையும் எதிர் அயனி பரிமாற்றம் செய்யும் பிசின் வழியாக ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தையும் செலுத்தினுல் இப் பிசின்கள் மறுபடியும் தொடக்கத்திலுள்ள வீரியத்தைப் பெறுகின்றன. நன்ருகச் சுத்தமான நீரைவிட்டு அமிலம், காரம் இவைகளே முற்றிலும் நீக்கும்படியாகக் கழுவிய பிறகு மீண்டும் மின்கடத்து திறனீரைத் தயாரிப்பதற்குப் பயன்படுத்தலாம்.

கரைசல்களின் தயாரிப்பு: கரைசல்களின் மின்கடத்தல் பற்றிய நம் கருத்துகள் யாவும் மிக நீர்த்த கரைசல்களினின்று அறிந்தவை யாகும். கரைசல்களின் கடத்துதிறனேத் துல்லியமாக அளந்தறிய முடியுமாதலால் அவற்றின் அடர்வையும் (concentration) நாம் துல்லியமாகக் குறிப்பிடவேண்டும். மின் வாயில் (electrode) உள்ள நுண்ணிய துகள்கள் கரைபொருளேப் பரப்புக் கவர்ச்சியால் ஈர்த்துக் கொள்வதுண்டு. இதனுல் நம் கணக்கீட்டில் பிழை ஏற்படும். மிகவும் நீர்த்த கரைசல்களில் இப் பிழை சற்று அதிக மாக இருக்கும். இதைத் தவிர்க்கச் சிலர் அடர்ந்த கரைசலேத் தயாரித்துப் பின்னர்ப் படிப்படியாக விளாவித் தேவையான கரை சலேத் தயாரிப்பது வழக்கம். கரைசல்களின் அடர்வைக் கன அளவின் அடிப்படையில் கூறுவதில்லே. கரைசலின் அடர்வைக் குறிப்பிடும்போது குறிப்பிட்ட எடையுள்ள கரைபொருள் இவ்வளவு எடையுள்ள கரைப்பானில் உள்ளது என்று குறிப் பிடுவதே சாலச் சிறந்தது. இவ்வாறு எடையின் அடிப்படையில் கரைசல்களேத் தயாரிக்கவும், விளாவவும் செய்தல் வேண்டும். அகன்ற கழுத்துள்ள பைரக்ஸ் திட்டக் குடுவைகளே நன்ருகக் கழுவி நீராவியில் அதிக நேரம் சூடாக்கிப் பின்னர் நன்ருக உலர்த்திப் போதுமான அளவுள்ள பொருளே எடை பார்த்துச் சேர்க்க வேண்டும். அதன் பின்னர்க் குடுவையைத் துல்லியமாக எடை பார்த்து மின்கடத்துதிறன் மிகக் குறைந்திருக்கும் தூய நீரைச் சேர்த்து மறுபடியும் எடைபார்க்கவேண்டும். இதனின்று மிகவும் நீர்த்த கரைசலேத் தயாரிப்பதற்கு, முன்பே எடை பார்க்கப்பட்ட திட்டக் குடுவைக்குள் இக் கரைசலில் சிறிதளவைச் சேர்த்து எடை பார்த்தபின் தூய நீரைவிட்டு மீண்டும் எடையைக்

கணக்கிடவேண்டும். குடுவை போன்ற அமைப்புள்ள மின்கலங்களைக் கையாளும்போது தூய நீரைச் சேர்த்த பின்னர் அடர்வு தெரிந்த கரைசலைச் சிறிது சிறிதாகச் சேர்ப்பது வழக்கம். இதற்காக முன்பே எடை பார்த்த பியூரெட்டுகளில் அடர்ந்த கரைசலை எடுத்துக் குடுவைக்குள் சேர்க்கும்போது முன்பும் பின்பும் எடை பார்க்கவேண்டும்.

மின்கடத்துதிறனைக் கண்டறிதல்: மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்து திறனை அளப்பதற்கு முனைவுகொள் திறனில்லாத (non polarisable electric pole) மின்வாய்களைக் கொண்டு நேர் மின்னோட்டத்தைக் கையாளலாம். குளோரைடு கரைசல்களுக்கு மெர்க்குரியுடன் மெர்க்குரஸ் குளோரைடை மின்வாயாகவும், சல்ஃபேட் கரைசல்களுக்கு மெர்க்குரியுடன் மெர்க்குரஸ் சல்ஃபேட்டை மின்வாயாகவும் பயன்படுத்தலாம். அமிலக் கரைசல்களுக்கு ஹைட்ரஜனைப் பயன்படுத்தலாம்.

இரண்டு மின்முனைகளைக் குறிப்பிட்ட இடைவெளிகளில் கரைசலில் வைத்து நேர்மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தும்போது, அம் மின் முனைகளுக்கிடையேயுள்ள மின்அழுத்தச் சரிவை (Fall of potential) அளக்கவேண்டும். மின்னோட்டத்தின் வலிவைக் (Current strength) கணக்கிட ஒரு கம்பியின் இரு முனைகளுக்கிடையே மின் அழுத்த வேறுபாட்டை அளந்து அறியலாம். இதற்குப் பயன்படுத்தும் கம்பியின் மின்தடை தெரிந்திருக்க வேண்டும். மின் அழுத்த வேறுபாட்டையும் மின்னோட்டத்தின் வலுவையும் அளந்து மின்முனைகளுக்கிடையே அமையும் கரைசல் பகுதியின் மின்தடையை ஓம் விதியைக் (Ohm's law) கொண்டு கணக்கிடலாம்.

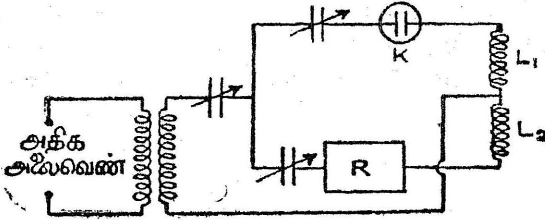
வீட்ஸ்டோன் பால அமைப்பை ஏற்படுத்திக் கரைசலில் வைத்திருக்கும் மின்முனைகளுக்கிடையே அமையும் மின்தடையைக் கணக்கிடுவதும் உண்டு. மின்தூண்டல், மின்கசிவு, மின் ஏற்பு ஆகியவை நேர்மின்னோட்டத்தில் ஏற்படுவதில்லை. ஆகவே, சிரமங்களின்றி நாம் கணக்கிடலாம். எல்லாக் கரைசல்களுக்கும் நேர்மின்னோட்டம் பொருந்துவதில்லை. முனைவுகொள் திறனில்லாத மின்வாய்கள் வழியாக மின்முனைகளைக் கையாளக்கூடிய கரைசல்களுக்கு நேர்மின்னோட்டத்தைப் பயன்படுத்தலாம். நேர்மின்னோட்டத்தில் கையாளும் செல்மாற்று மின்னோட்டத்தில் கையாளுவதனின்று வேறுபட்டிருக்கும். ஆனாலும் இவற்றில் பயன்படுத்தும் செல்களின் அமைப்பில் அதிக வேறுபாடு இருப்பதில்லை. இச் செல்களில் மின்முனைகள் படுக்கைவசமுள்ள குழாய்களின்

ஓரத்தில் அல்லது குறிப்பிட்ட இடைவெளி தூரத்தில் பொருத்தப் பட்டிருக்கும். மெர்க்குரியைக் கொண்டு நேரடியாகவோ மின்கடத்துதிறன் தெரிந்த கரைசல்களில் வைத்து மின்னேட் டத்தை அளந்தோ செல்களின் மாறிலியைக் கணக்கிடலாம். சில கரைசல்களுக்கு நேர்மின்னேட்டமும் பொருந்தும்; மாற்று மின் னேட்டமும் பொருந்தும். இவ் விரு மின்னேட்டங்களைப் பயன் படுத்திக் கிடைக்கும் மதிப்பு ஒன்றுக்கொன்று அதிக மாறுபாடில் லாமல் இருப்பதால், மாற்று மின்னேட்டத்தினுல் பிழை எதுவும் உருவாவதில்லை என்பது தெளிவு.

மிகக் குறைந்த கடத்துதிறன் கொண்ட கரைசல்களின் மின் தடையை எளிய முறையில் கண்டறியலாம். மின்தடை 1,00,000 ஓம் அளவிற்கு அதிகமான கரைசலை ஒரு தேக்கப் பேட்டரி யுடன் (Storage battery) இணைத்துக் கரைசலில் செல்லும் மின் சாரத்தின் அளவை ஆடி மின்னேட்ட மானியால் (mirror galvanometer) கணக்கிடலாம். இதில் பயன்படுத்தும் தேக்கப் பேட்டரி யின் மின்இயக்க விசை (E.M.F.) சுமார் 150 வோல்ட் இருக்க வேண்டும். கரைசலில் செல்லும் மின்சாரத்தின் அளவையும் கரைசலில் செலுத்திய E.M.F. அளவையும் கொண்டு ஓம் விதிப்படி மின்தடையைக் கணக்கிடலாம். மின்சாரம் கரைசலில் மிகக் குறைந்த அளவு செல்லுவதால் கரைசலில் மின்னுற்பகுப்பும் வெப்பநிலை மாற்றமும் மிக மிகக் குறைந்திருக்கும். ஆகவே, இவை களால் பிழை ஏற்படுவதில்லை. மேலும், கரைசலில் செலுத்தும் (E.M.F) மின் அழுத்தம் முனைவுகொள் திறத்தால் ஏற்படும் E. M. F (Polarisation E. M. F.) அளவைக் காட்டிலும் மிக அதிக மாக இருப்பதால் முனைவுகொள் திறத்தால் ஏற்படும் பிழையும் மிகக் குறைவாகவே இருக்கும்.

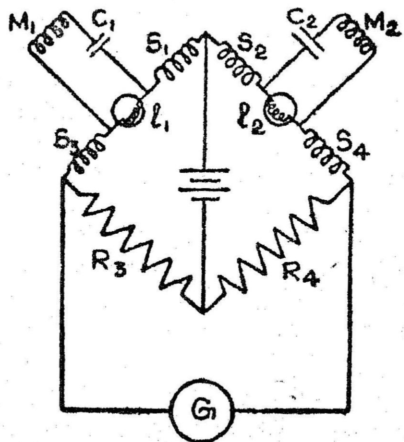
அதிக மின்அழுத்தமும் அதிக அலைவு எண்ணுமுள்ள மின்சாரத்தாலும் கரைசலின் மின்கடத்தலைக் கணக்கிடல் : மின் பகுளிக் கரைசல்களைப்பற்றித் தற்போதைய கருத்துகள் அதிக மின்அழுத்தமும் மிக அதிக அலைவுஎண்ணும் கொண்ட மாற்று மின்னேட்டத்தைக் கொண்டு ஆய்வுசெய்து கிடைத்தன வாகும். நாம் சாதாரணமாகப் பயன்படுத்தும் வீட்ஸ்டோன் பாலஅமைப்பு இதற்குப் பொருந்துவதில்லை. மின்சாரம் சமன்படும் இடத்தைக் கண்டறிவது மிகவும் கடினம். இதற்குப் பரீட்டர்ப் பாலஅமைப்பைப் பயன்படுத்தலாம். தோற்றத்தில் பரீட்டர்ப் பாலஅமைப்பு வீட்ஸ்டோன் பால அமைப்பை ஒத்துள்ளது. S_1, S_3 ஆகிய இரு மின் நிலைமங்களும் (Choke inductances) மிக நுண்ணிய

கம்பி இழையாலான விளக்கும் (l_1) ஒரு கரத்தின் மத்தியில் படத்தில் காட்டியபடி அமைக்கப்பட்டிருக்கும். l_1-க்கு இணையாக M_1 என்னும் மின் நிலைமமும், C_1-என்னும் மின்கொள்கலமும் (condenser) பொருத்தப்பட்டிருக்கும். இவ்வாறே இதில் இணைந்திருக்கும் அடுத்த கரமும் அமைந்திருக்கும். M_2, C_2 ஆகியவற்றால் l_2-ம் l_1-ம் சமஅளவு ஒளிரும்படி செய்யவேண்டும். l_1, l_2 ஆகியவை முறையே R_3, R_4 ஆகிய மின்தடைக் கருவியுடன் பொருத்தப்பட்டிருக்கும். ஒரு நேர்மின்னோட்டப் பேட்டரியால் இப் பால அமைப்பிற்கு நேர்மின்னோட்ட அழுத்தம் உண்டாக்கப்படும். மின்னோட்டத்தை அறிய G எனும் கால்வனு மீட்டரைப் பயன்படுத்துகிறோம். கால்வனுமீட்டருடன் தொடர் அடுக்குமுறையில் மின்நிலைமம் ஏற்படுத்துவதால் தூண்டல் மின்



படம் 6-I

னோட்டம் கால்வனுமீட்டரில் செல்லாமல் தடுக்கலாம். சோதனையின் ஆரம்பத்தில் R_3, R_4 ஆகியவற்றைக் கொண்டு பால அமைப்புச் சமன்படும்படி செய்ய வேண்டும்.



படம் 6-II

சோதனையில் படம் 6-I-ல் காட்டியபடி உபகரணங்களை அமைக்க வேண்டும். K கரை சலடங்கிய மின்கலத்தைக் குறிக்கும். மின்தடைக் கருவி R, K-யுடன், L_1, L_2 ஆகிய மின்நிலைமங்கள் மூலம் சேர்க்கப்பட்டிருக்கும்.

அதிக மின்அழுத்தம் அல்லது அதிக மின் அலைவுள்ள மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தும்போது பால அமைப்பில் ஏற்படும்

தூண்டல் மின்னோட்டம் $S_1 - S_3$, $S_2 - S_4$ ஆகிய மின்நிலைம இணைகளால், l_1, l_2 ஆகிய மீட்டரில் நின்றுவிடும். மின்னோட்டத்தால் ஏற்படும் வெப்ப விளைவால் பரீட்டரின் மின்தடை மாறும். இதனுடன் L_1, L_2 ஆகியவற்றில் செல்லும் மின்னோட்டத்தின் அளவு வேறுபடும்போது பால அமைப்பின் சமநிலை மாறிவிடும். இப்போது மின்தடைக் கருவி R-ல் தகுந்த தடையை ஏற்படுத்திக் கரைசலில் மின்சாரத்தைச் செலுத்தும்போது பால அமைப்புச் சமமாகும்படி செய்ய வேண்டும். பின்னர்க் கரைசல் அடங்கிய கலத்தை நீக்கிவிட்டு ஒரு மின்தடைக் கருவியைப் புகுத்தி இதன் மின்தடையைச் சரியான அளவில் வைத்து, R-ல் தடையை மாற்றுமல் பால அமைப்பில் மின்னோட்டம் சமப்படும்படி செய்து கரைசலின் மின்னோட்டத்தைத் தெரிந்துகொள்ளலாம்.

முனைவுகொள் திறன் ஏற்படாவண்ணம் பகுளிகள் அடங்கிய கரைசல்களின் மின்கடத்துதிறனை அளந்து கணக்கிட்டுப் பார்க்கும் போது இவை ஓம் விதிக்கு உட்படும்; அதாவது இவற்றில் மின் கடத்துதிறன் மின் அழுத்தத்தினுல் மாறுபடுவதில்லை. இக் கருத்து விநடிக்கு 1000 முதல் 4000 அதிர்வெண்ணும், செ.மீ. சில வோல்ட் கொண்ட மின்சாரத்தைப் பயன்படுத்தும்போதே பொருந்தும். கரைசல்களின் தன்மையை அறிய அவற்றின் கடத்தல் எண்ணைக் காட்டிலும் அவற்றின் சமான மின்கடத்து திறனையே நாம் பெரிதும் பயன்படுத்துவதுண்டு. சமான மின் கடத்துதிறன் ஒரு சமான எடையுள்ள பகுளியிலிருந்து ஏற்படும் அயனிகளின் கடத்து திறனைக் குறிக்கும். ஒரு லிட்டர் கரைசல் C கிராம் சமான எடையுள்ள பகுளி இருப்பதாகவும் அதன் கடத்துதிறன் K என்றும் கொண்டால் அதன்

$$\text{சமான மின்கடத்து திறன் } \Delta = 1000\frac{k}{C}$$

ஏராளமான பகுளிகளின் கடத்துதிறனைப் பலர் அளந்திருக் கின்றனர். நீரில் 25°C வெப்பநிலையில் பகுளிகள் கரைந்திருக்கும் போது மிகத் துல்லியமாக அளந்தவற்றைப் பின்வரும் அட்டவணை யில் காண்க.

ஓம்$^{-1}$ செ.மீ^{2} அளவையில் சமான மின்கடத்துதிறன்

கரைசலின் அடர்வு குறையும்போது சமான மின்கடத்து திறன், அதாவது சமான எடையிலிருந்து உண்டாகும் அயனி களின் கடத்துதிறன் அதிகரிக்கும். கரைசல்களின் அடர்வு மிகவும் குறைந்திருக்கும்போது சமான மின்கடத்துதிறன் ஒரு வரம்பை அடையும். இவ் வரம்பு அளவை Δ_0 என்று குறிப்பர். இதை

அட்டவணை

சமான மின்கடத்துதிறன் (25°C ஓம்$^{-1}$ செ.மீ^{2})

அடர்வு	HCl	KCl	NaI	NaOH	$AgNO_3$	$\frac{1}{2}$ $BaCl_2$	$\frac{1}{2}$ $NiSO_4$	$\frac{1}{3}$ $LaCl_3$	$\frac{1}{4}$ $K_4Fe(CN_6)$
0·0005	422·74	147·81	125·36	246	131·36	135·96	118·7	139·6	—
0·001	421·36	146·95	124·25	245	130·51	134·34	113·1	137·0	167·24
0·005	415·80	143·55	121·25	240	127·20	128·02	93·2	127·5	146·09
0·01	412·00	141·27	119·24	237	124·76	123·94	82·7	121·8	134·83
0·02	407·24	138·34	116·70	233	121·41	119·09	72·3	115·3	122·82
0·05	399·09	133·37	112·79	227	115·24	111·48	59·2	106·2	107·70
0·10	391·32	128·96	108·78	221	109·14	105·19	50·8	99·1	97·87

முடிவிலா விளாவலின் சமான மின்கடத்துதிறன் (Equivalent conductance at infinite solution) எனக் கூறுவர்.

கரைசல்களின் சமான மின்கடத்துதிறன் அவற்றின் அடர்வைப் பொறுத்திருப்பதாகக் கூறினேம். அடர்வு வேறுபடும்போது சமான மின்கடத்துதிறனில் ஏற்படும் மாற்றம் பகுளிகளைப் பொறுத்து அமையும். எளிதில் மின்பகு பொருள்களுக்கு அடர்வு வேறுபாட்டினுல் ஏற்படும் மாற்றம் மிகவும் அதிகமிருப்பதில்லை. பகுளியினின்று ஏற்படும் அயனிகளின் இணைதிறன் (இணை எண்) அதிகமாக இருப்பின் அடர்வு வேறுபாட்டினுல் ஏற்படும் மாற்றம் அதிகமாகவே தோன்றும்.

சோடியம் குளோரைடு, பொட்டாசியம் குளோரைடு போன்ற எளிதில் மின்பகு பொருள்களில் நேர்மின் அயனிக்கும் எதிர்மின் அயனிக்கும் இணைதிறன் ஒன்று. இவற்றின் கரைசல்களை விளாவும்போது சமான மின்கடத்துதிறன் அதிகமாக மாறுபடுவதில்லை. நிக்கல் சல்ஃபேட், காப்பர் சல்ஃபேட் போன்றவற்றில் எதிர்மின் அயனிக்கும் நேர்மின் அயனிக்கும் இணைதிறன் இரண்டு. இவற்றின் கரைசல்களை விளாவும்போது சமான மின்கடத்துதிறனில் ஏற்படும் மாறுபாடு அதிகமாக இருக்கும். மேற்குறிப்பிட்ட இருவகைப்பட்ட பகுளிக்கும் இடைப்பட்ட நிலையில் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டும் பேரியம் குளோரைடும் உள்ளன. K_2SO_4-ல் நேர்மின் அயனிக்கு இணைதிறன் ஒன்று; எதிர்மின் அயனிக்கு இணைதிறன் இரண்டு. $BaCl_2$-ல் நேர்மின் அயனிக்கு இணைதிறன் இரண்டு; எதிர்மின் அயனிக்கு இணைதிறன் ஒன்று. இவற்றின் கரைசல்களை விளாவும்போது ஏற்படும் சமான மின் கடத்துதிறனில் வேறுபாடும் இடைப்பட்ட நிலையில் அமையும். இதுகாறும் குறிப்பிட்ட பகுளிகள் எளிதில் அல்லது சற்று எளிதில் மின்பகு பொருளாகச் செயல்படக்கூடியவை. அசெட்டிக் அமிலம் போன்ற வலிவு குறைந்த அமிலங்களும், அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு போன்ற வலிவு குறைந்த காரங்களும் குறைந்த அளவே கரைசலில் அயனியாகும். இவ்வகைக் குறைந்த அளவே அயனியாகும் பொருள்களுக்குச் சமான மின்கடத்துதிறன் அடர்ந்த கரைசல்களில் மிகவும் குறைவு. ஆயினும், இவ்வகைக் கரைசல்களை விளாவி அடர்வைக் குறைத்தால் சமான மின்கடத்துதிறனின் மதிப்பு வெகுவாக அதிகரிக்கும். சமான மின்கடத்துதிறனின் வரம்பை நாம் மிக அதிமாக விளாவினுல்தான் அடைய முடியும். அதாவது, இக் கரைசல்களின் அடர்வு மிகமிகக் குறைந்திருந்தாலே கடத்துதிறனின் வரம்பையடையலாம். அசெட்டிக் அமிலத்திற்குக் கடத்துதிறனின் வரம்பை லிட்டருக்கு 10^{-4} கி. சமான எடை இருந்தால்தான் அடைய முடியும். பகுளிகளை எளிதில்

அயனியாகும் பொருள்கள் என்றும், குறை அளவில் அயனியாகும் பொருள்கள் என்றும் அறுதியிட்டுப் பாகுபடுத்த முடியாது. ட்ரைக் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம், சயனோ அசெட்டிக் அமிலம், மண்டலிக் அமிலம் ஆகிய கரைசல்களின் அடர்வைக் குறைக்கும் போது ஏற்படும் சமான மின்கடத்துதிறன் மாற்றம், அசெட்டிக் அமிலம் போன்ற மிகக் குறைவாக அயனியாகும் பொருள்களுக் கும், நிக்கல் சல்ஃபேட் போன்ற ஓரளவு எளிதில் அயனியாகும் பொருள்களுக்கும் இடைப்பட்ட நிலையில் இருக்கின்றன.

கடத்தல் விகிதம் (Conductance Ratio)

குறிப்பிட்ட அடர்வுகொண்ட கரைசலின் சமான மின்கடத்து திறனுக்கும் $\triangle$, கரைசலின் முடிவிலா விளாவலின் சமான மின் கடத்துதிறனுக்கும் $\triangle_0$, உள்ள விகிதத்தை கடத்தல் விகிதம் α என்பர்.

$$\alpha = \frac{\triangle}{\triangle_0}$$

கடத்தல் வீதம் பகுளியின் பிரிதல் விகிதத்திற்குச் சமம் என்று அர்ரீனியஸ் கொண்டார். மிகக் குறைவாக அயனியாகும் பொருள் களுக்கு இது அநேகமாகப் பொருந்தும். ஆனால், எளிதில் அயனி யாகும் வன்காரங்களுக்கும் வலுமிகு அமிலங்கட்கும் உப்பு களுக்கும் இது பொருந்தாது.

கரைசலின் சமானக் கடத்துதிறன் அதன் வரம்பு அளவினின்று எந்த அளவிற்கு வேறுபடுகிறது என்பதை உணர்த்தக் கடத்தல் விகிதம் பயன்படுகிறது. அமிலங்கள் தவிர்த்த ஏனைய எளிதில் அயனியாகும் பொருள்களுக்கு நீர்த்த கரைசல்களின் கடத்தல் விகிதம் அவற்றின் தன்மையைச் சார்ந்திருப்பதில்லை. அவற்றின் கடத்தல் விகிதம் அவற்றின் இணைதிறனைப் பொறுத்திருக்கும். கீழ்க்காணும் அட்டவணையை நோக்கின், ஒரு குறிப்பிட்ட

கடத்துதிறன் விகிதமும் உப்புகளின் இணைதிறன் வகைகளும்

இணைதிறன் வகை	0·001	0·01	0·1 N
ஓரிணை - ஓரிணை	0·98	0·93	0·83
ஓரிணை - ஈரிணை ஈரிணை - ஓரிணை	0·95	0·87	0·75
ஈரிணை - ஈரிணை	0·85	0·65	0·40

அடர்வில் இணைதிறன் அதிகம் கொண்ட அயனிப் பொருள்களுக்குக் கடத்தல் விகிதம் குறைவாகக் காணப்படும். எளிதில் அயனியாகாத பொருள்களுக்குக் கடத்தல் விகிதம் மிகவும் குறைவு.

வெப்பநிலையை உயர்த்தும்போது சமான மின்கடத்துதிறன் அதிகரிக்கும். வெப்பநிலை உயர்வால் ஒரு குறிப்பிட்ட அடர்வின் சமான மின்கடத்துதிறனும் அதிகமாகும். சமான மின்கடத்தல் விகிதம் வெப்பநிலையை அதிகரிக்கும்போது குறையும். அடர்வு மிகுந்த கரைசல்களுக்கு வெப்பநிலை அதிகரிப்பால் ஏற்படும் கடத்தல் விகிதக் குறைவு அதிகமாகத் தென்படும்.

அட்டவணையில் வெப்பநிலை அதிகரிப்பால் பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலுக்கு ஏற்படும் கடத்தல் விகிதத்தைக் கவனிக்கவும். நோயஸ் (Noyes), அவர் சகாக்கள் அளந்து பார்த்துக் குறிப்பிட்டவைதாம் அட்டவணையில் உள்ளன.

அடர்வு	வெப்பநிலை				
·	18°C	100°C	150°C	218°C	306°C
·01N	0·94	0·91	0·90	0·90	0·81
·08N	0·87	0·83	0·80	0·77	0·67

எளிதில் அயனியாகாப் பொருள்களுக்கும் பகுளியின் இணைதிறன் அதிகமான பொருள்களுக்கும் ஏற்படும் கடத்தல் விகிதக் குறைவு சற்று அதிகமாகவே இருக்கும். சில பொருள்களுக்குக் கடத்தல் விகிதம் ஆரம்பத்தில் வெப்பநிலையை உயர்த்தும்போது அதிகரித்துப் பின்பு குறையும். சற்று எளிதில் அயனியாகும் பொருள்களில் வெப்பநிலையால் ஏற்படும் பிரிகை வேறுபாடே இதற்குக் காரணமாகலாம்.

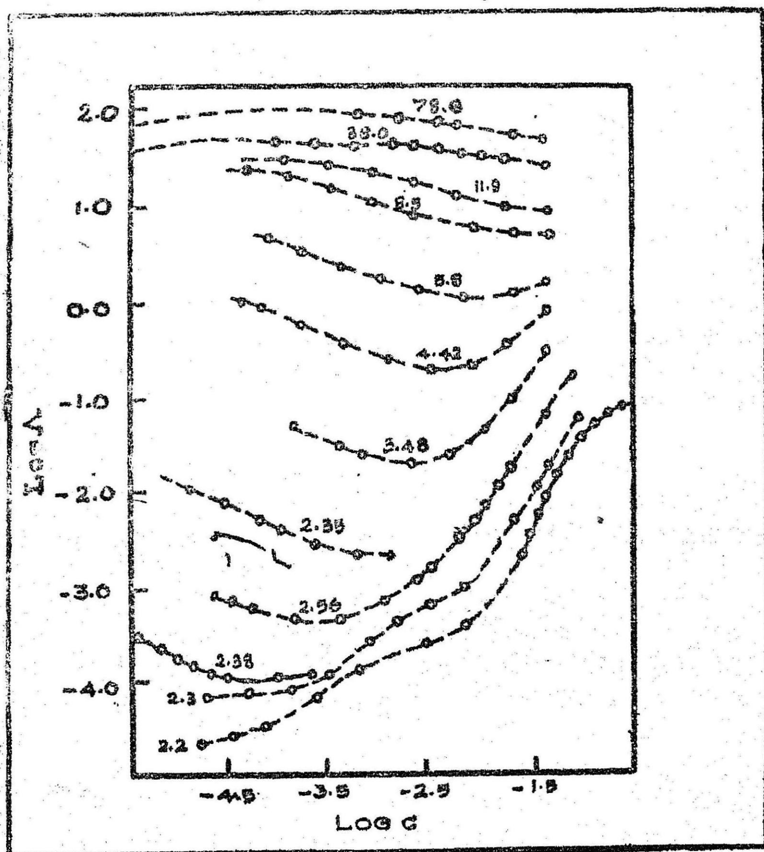
சமான மின்கடத்தலின் நீச அளவு
(Equivalent Conductance minima)

ஒரு கரைப்பானின் மின்கடத்தா மாறிலி (Dielectric constant) 30-க்கும் அதிகமாக இருந்தால் பகுளிகள் நீரில் செயல்படும்போது அக் கரைப்பானுடனும் செயல்படும். பகுளிகள் நீரில் கரைந்திருக்கும்போது உள்ள தன்மை, அவை மற்றக் கரைப்பானில் கரைந்திருக்கும்போது உள்ள தன்மையினின்று எவ்வகை அடிப்படைப் பண்புகளிலும் வேறுபடுவதில்லை. கடத்தல் அளவில்தான் பகுளிகள் வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் மாறுபடும். மின்கடத்தா மாறிலி மிகவும் குறைவாகக் கொண்ட கரைப்பான்களில் சமான மின்கடத்துதிறனின் அளவைக் கணக்கிட்டுப் பார்த்தால் விநோதமாக இருக்கும். அடர்வைக் குறைக்கும்போது சமான மின்கடத்துதிறன் அதிகரிப்பதற்கு மாறாகக் குறையும். ஒவ்வொரு கரைப்பானிலும் எடுத்துக்கொண்ட பகுளியின் அடர்வு ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு வரும் வரையும் கடத்துதிறன் குறையும். பின்னர், அக் கரைசல் மேலும் விளாவப்படும்போது சமான மின்கடத்துதிறன் வழக்கம் போன்று அதிகரிக்கும்.

சில கரைசல்களை விளாவும்போது சமான மின்கடத்துதிறன் ஓர் உச்ச அளவைத் தாண்டி நீச அளவுக்கு வருவதும் உண்டு. திரவ சல்பர் டை ஆக்சைடில் பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலும் மெத்திலின் குளோரைடில் டெட்ரா புரோப்பைல் அமோனியம் அயோடைடு கரைசலும் இத் தன்மையை உடையன. இவ்வாறு கரைசல்களில் சமான மின்கடத்துதிறனில் ஏற்படும் நீச அளவு பற்றி வால்டன் (Walden) ஆராய்ந்து பார்த்தார். கரைப்பானின் மின்கடத்தா மாறிலியைக் கரைசல் நீச அளவைக் கொள்ளும்போது உள்ள அடர்வுடன் தொடர்புபடுத்தி $C^1 = KD^3$ என்னும் சமன்பாட்டை ஏற்படுத்தினார். K என்பது பகுளிக்குரிய மாறிலி. மின்கடத்தா மாறிலியை அதிகமாகக் கொண்ட கரைப்பான்களில் நீச அளவு ஏற்படவேண்டுமானால் கரைசலின் அடர்வு மிக அதிகமாக இருக்கவேண்டிய அவசியம் இச் சமன்பாட்டிலிருந்து புலனாகும். இதற்கான அடர்வுள்ள கரைசலை நாம் தயாரிக்க முடிந்தாலும் சமான மின்கடத்துதிறனின் நீச அளவை நாம் அளந்தறிய முடிவதில்லை. ஏனெனில், மிக அடர்ந்த கரைசலில் வேறு சில தன்மைகள் தலைதூக்குவது உண்டு. இதனால் நாம் நீச அளவை அறிய முடிவதில்லை. இங்குக் குறிப்பிட்ட சமன்பாட்டைச் சில கோட்பாடுகளின்படி நாம் விளக்க முடியும்.

மின்கடத்தா மாறிலியால் கடத்தல்திறன் மாற்றம்

கரைப்பானின் மின்கடத்தா மாறிலியால் கரைசலின் கடத்தல்திறன் பாதிக்கப்படுவதை ஃபாஸ் (Fuoss), க்ராஸ் (Kraus) ஆகியோர் ஆய்வு நடத்தினர். ஐசோ அமைல் அமோனியம் நைட்ரேட்டைப் பகுளியாகவும் நீர்-டை ஆக்சான் கலவையை



படம் 7

மின்கடத்து திறனின்மேல் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் ஆதிக்கம்

ஊடகமாகவும் கொண்டு 25°C-ல் கடத்தல்திறனை வெவ்வேறு அடர்வில் அளந்தனர். டை ஆக்சானின் மின்கடத்தா மாறிலி 2·2. நீருக்கு இதன் மதிப்பு, 78·6. ஆகவே, இரண்டையும் வெவ்வேறு அளவில் கலந்து ஊடகமாகப் பயன்படுத்தினால் மின்

கடத்தா மாறிலி 2·2 முதல் 78·6 வரை ஏற்படுத்த முடியும். கடத்தல்திறனும் அடர்வும் மிகக் குறைந்த அளவில் இருந்து அதிக அளவுவரை இருப்பதால் வரைகோட்டை அடக்கமாகக் கொள்வதற்கு log λ-வை log C-யுடன் வரைந்தனர் (படம் 7). அடர்வை அதிகரிக்கும்போது சமான மின்கடத்துதிறன் குறைவது, குறைந்த மின்கடத்தா மாறிலியை உடைய ஊடகத்தில் நன்கு புலனாகிறது. மிகவும் குறைந்த மின்கடத்தா மாறிலியையுடைய ஊடகத்தில் சமான மின்கடத்துதிறனின் நீச அளவைக் காண முடிகிறது. ஊடகத்தின் மின்கடத்தா மாறிலி குறையக் குறைய நீசஅளவு தோன்றும்; அடர்வும் குறைந்துகொண்டே செல்லும்.

அளவிலா விளாவலின் சமான மின்கடத்துதிறன்

எளிதில் அயனியாகும் பொருள்களுக்கு $\triangle = \triangle_0 - ac^n$ என்னும் சமன்பாட்டைக் கொண்டு அளவிலா விளாவலின் சமான மின் கடத்து திறனை அறியலாம். △ என்பது எடுத்துக்கொண்ட கரைசலின் சமான மின்கடத்துதிறன்; C என்பது கரைசலின் அடர்வு; a, n ஆகியவை மாறிலிகள். n-ன் மதிப்புச் சுமார் 0·5. ஓரளவு நீர்த்த கரைசல்களுக்குச் சமான மின்கடத்து திறன் தெரிந்திருந்தால் சமானக் கடத்துதிறனையும் அடர்வின் வர்க்கமூலத்தையும் கொண்டு வரைபடம் வரைந்து பின்னர் வரைகோட்டை அடர்வு சூனியநிலையில் இருக்கும்வரை நீட்டி அளவிலா விளாவலின் மின் கடத்து திறனை ($\triangle_0$) கணக்கிடலாம். சற்று அடர்வான கரைசல்களுக்கு இச் சமன்பாடு பொருந்துவது சந்தேகம். ஆகவே, இவ் வரைகோட்டை நீட்டிக் கணக்கிட்டால் நமக்குத் திருப்தியாக இராது. பொதுவான ஓர் அயனியைக் கொண்ட வெவ்வேறு பொருள்களின் சமான மின்கடத்து திறனை ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால் அவற்றிற்குள்ள வித்தியாசம் சீராக இருக்கும் விநோதத்தை அறியலாம். (உ-ம்) KCl, $NaCl$. இவற்றில் Cl^- பொதுவானது. இதே போன்று KNO_3, $NaNO_3$ மேலும் K_2SO_4, Na_2SO_4 ஆகியவற்றின் கடத்துதிறனை ஒப்பிடுவோம்.

பகுளி	$\triangle_0$	பகுளி	$\triangle_0$	வேறுபாடு
KCl	130	$NaCl$	108.9	21.1
KNO_3	126.3	$NaNO_3$	105.2	21.1
K_2SO_4	133.3	Na_2SO_4	111.9	21.1

இங்குக் குறிப்பிட்டுள்ள கடத்துதிறன் யாவும் 18°C வெப்ப நிலையில் அளக்கப்பட்டவை. பொதுவான அயனியைக் கொண்ட சோடியம், பொட்டாசியம் உப்புகளின் கடத்தல் வேறுபாடு ஒரே அளவாக இருப்பதால், இவ் வேறுபாடு இவற்றின் பொது வான அயனியைப் பொறுத்திருப்பதில்லை. இவ்வாறு மற்றப் பொதுவான நேர்மின் அயனியை அல்லது பொதுவான எதிர்மின் அயனியைக் கொண்ட உப்புகளின் கடத்தல் வேறுபாடும் சீராக உள்ளது. ஊடகம் நீராக இருப்பினும் மற்றக் கரைப்பானாக இருப் பினும் இவ்வாறே உள்ளது. இவ்வாறு கடத்தலை முதலில் ஒப்பிட் டுப் பார்த்தவர் கோல்ராஷ்தாம் (Kohlrausch). அதன் அடிப் படையில் அதிகமாக விளாவிய கரைசல்களில் ஒரு பொருளில் உள்ள ஒவ்வோர் அயனிக்கும் (அதனுடன் சேர்ந்துள்ள மற்ற அயனி எவையாக இருப்பினும்) ஆன்சாகர் (Onsager) சமன்பாட் டின் அடிப்படையில் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\triangle = \triangle_{\circ}' - (A + B\,\triangle_{\circ}')\sqrt{C}$$

$$\triangle_{\circ}' = \frac{\triangle + A\sqrt{C}}{1 - B\sqrt{C}}$$

இங்கு A, B ஆகியவை மாறிலிகள். இவற்றை ஊடகத்தில் சோதனை மூலம் கண்டறியலாம்.

$\triangle_{\circ}'$ அநேக எளிதில் அயனியாகும் பொருள்கட்கு அடர்விற் கேற்ப மாறத்தக்கது. ஆகவே, $\triangle_{\circ}' = \triangle_{\circ} + ac$ ஆகும்.

$\triangle_{\circ}'$ ஐ C-யுடன் வரைந்து வரைகோட்டைச் சூனிய அள வுக்கு நீட்டி $\triangle_{\circ}$-வைக் கணக்கிடலாம். சோடியம் குளோரைடு, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் ஆகியவற்றிற்குச் சூனிய அடர்வில் கிடைக்கும் சமான மின்கடத்து திறனின் வரம்பு அளவு 126.45, 426.15 ஓம்$^{-1}$ செ.மீ.^{2}. ஓரளவு எளிதில் அயனியாகும் உப்பு வகை களுக்கும் சற்றுக் குறைந்த மின்கடத்தா மாறிலி கொண்ட ஊட கத்தில் வரைகோட்டை நீட்டிக் கணக்கிடலாம். ஆனால், எளிதில் அயனியாகும் பொருள்களுக்கு வரைகோட்டை நீட்டிக் கணக்கிடு வது பொருந்தாது. இவற்றின் சமான மின்கடத்து திறனைக் கணக்கிட வேண்டுமானால் அவற்றின் அயனியின் சமான மின் கடத்தல் அளவிலிருந்து பெறுவதே சிறந்தது.

சுய அயனிப் பெயர்ச்சி (Independent migration of ions)

சுய அயனிப் பெயர்ச்சி ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு மின் கடத்தலை ஏற்படுத்துகிறது. ஆதலால், முடிவிலா விளாவலில் கணக்கிடும் சமான கடத்தல் அளவு Δ_0, அதிலுள்ள நேர்மின் அயனிகளின் கடத்தலாலும் (λ°_{+}), எதிர்மின் அயனிகளின் கடத்தலாலும் (λ°_{-}) ஏற்படுவதாகக் கொள்ளவேண்டும். ஆகவே $\Delta_0 = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-}$ ஆகிறது. இதற்குப் பெயர் 'கொல்ராஷின் சுய அயனிப் பெயர்ச்சி விதி' ஆகும். ஒரு கரைப்பானில் அயனிகளின் கடத்தல் குறிப்பிட்ட அளவைக் கொண்டுள்ளதாக இருக்கும். இந்த அளவு வெப்பநிலையைப் பொறுத்து மாறும். ஆனால், அவற்றுடன் சேர்ந்திருக்கும் மற்ற அயனிகளைப் பொறுத்திருப்பதில்லை.

அட்டவணை

அளவிலா விளாவலில் அயனிகளின் மின்கடத்து திறன்கள்
25°C-ல் ஓம்$^{-1}$ செ.மீ^{2}

நேர் அயனி	λ°_{+}	$\alpha \times 10^2$	எதிர் அயனி	λ°_{-}	$\alpha \times 10^2$
H^+	349.89	1.42	OH^-	198	1.60
Tl^+	74.7	1.87	Br^-	78.4	1.87
K^+	73.52	1.89	I^-	76.8	1.86
NH_4^+	73.4	1.92	Cl^-	76.34	1.88
Ag^+	61.92	1.97	NO_3^-	71.44	1.80
Na^+	50.11	2.09	ClO_4^-	68.0	—
Li^+	38.69	2.26	HCO_3^-	44.5	—
$\frac{1}{2} Ba^{++}$	63.64	2.06	$\frac{1}{2} SO_4^{--}$	79.8	1.96
$\frac{1}{2} Ca^{++}$	59.50	2.11	$\frac{1}{3} Fe(CN)_6^{---}$	101.0	—
$\frac{1}{2} Sr^{++}$	59.46	2.11	$\frac{1}{4} Fe(CN)_6^{----}$	110.5	—
$\frac{1}{2} Mg^{++}$	53.06	2.18			

அயனிகளின் கடத்தல் திறனைப் பல சோதனைகள் செய்து பல பகுளிகளின் கடத்துதிறனிலிருந்து கணக்கிடலாம். ஆனால்,

அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணிலிருந்து கணக்கிடும் முறை தான் சிறந்தது. அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண் கரைசலில் மின்சாரம் செலுத்தும்போது அயனிகள் நகரும் வேகத்தின் விகிதத்தைப் பொறுத்து அமைவதால் அவைகளின் கடத்தல் விகிதத்தைப் பொறுத்திருக்கும். மின்பெயர்ச்சி எண்ணை அறியும் முறையையும் அதிலிருந்து அயனிகளின் கடத்துதிறனைக் கணக்கிடுவதுபற்றியும் பின்னர்ப் படிப்போம். 25°C-ல் நீரை ஊடகமாகக் கொள்ளும்போது அளவிலா விளாவலின் சில அயனிக் கடத்துதிறனை முன்பக்க அட்டவணையில் காண்க.

அந்த அட்டவணையில் α தலைப்பின்கீழ் வருவது வெப்பத்தின் குணகத்தைக் குறிக்கும். இதன் முக்கியத்துவத்தைப் பின்னர் அறிவோம். இதில் காணும் அளவுகள் அயனியின் சமான மின் கடத்துதிறனேயாதலால் $\frac{1}{2}$ Ba^{++}, $\frac{1}{3}$ $Fe(CN)_6^{---}$ எனக் குறித்திருக்கிறோம். அயனியின் கடத்துதிறன் அதன் பருமனைப்பொறுத்து அமைவதில்லை. ஒரே இனவரிசையிலுள்ள நார்மல் கொழுப்பு அமில அயனிகளின் கடத்தல்திறனை நோக்கின் மூலக்கூறின் பருமன் கூடும்போது கடத்துதிறன் குறைந்து பெரிய மூலக்கூறுகட்கு ஒரு

அட்டவணை

கொழுப்பு அமில எதிர் அயனிகளின் மின்கடத்துதிறன் (25°C-ல்)

எதிர் அயனி		λ°-ஓம்$^{-1}$ செ.மீ.^{2}
ஃபார்மேட்	HCO_2^-	~ 52
அசிட்டேட்	$CH_3CO_2^-$	40.9
புரபியனேட்	$CH_3CH_2CO_2^-$	35.8
பியூடிரேட்	$CH_3(CH_2)_2CO_2^-$	32.6
வாலரியனேட்	$CH_3(CH_2)_3CO_2^-$	~ 29
கேப்ரோயேட்	$CH_3(CH_2)_4CO_2^-$	~ 28

வரம்பு அளவை அடைவது புலனாகும். ஒருசில கொழுப்பு அமில அயனிகட்குச் சரியான அளவைக் கணக்கிட்டுள்ளனர். மற்றவைகட்குத் தோராயமாகவே கணக்கிடமுடியும். மேலேகண்ட அட்டவணையில் காண்க.

இவ்வாறே ஆல்க்கில் அமோனியம் அயனிகட்கும் கடத்து திறன் உள்ளன. அநேக அயனிகட்கு நீர் அல்லது வேறு ஊடகங் களிலும் கணக்கிட்டுள்ளனர். இதுபற்றி அயனிகடத்துதிறன், பாகுதன்மையுடன் எவ்வாறு சார்ந்துள்ளது என்று படிக்கும்போது குறிப்பிட்டுள்ளோம்.

அயனி கடத்தலின் பயன்கள்

எளிதில் அயனியாகாத பொருள்களுக்கும் எளிதில் கரையாத பொருள்களுக்கும் அளவிலா விளாவலின் கடத்துதிறனைச் சோதனை மூலம் கணக்கிட இயலாது. எளிதில் அயனியாகாத பொருள் களுக்கு வரைபடத்தில் கோட்டை நீட்டிக் கணக்கிடும் அளவுக்குச் சரியானதாக இருப்பதில்லை. எளிதில் கரையாத பொருள்களுக்கு வெவ்வேறு, போதுமான அடர்வுள்ள கரைசல்களைத் தயாரிக்க முடிவதில்லை. இவற்றின் Δ_0 அளவை அயனிகடத்தல் அளவினால் கணக்கிடலாம். அசெட்டிக் அமிலத்தின் அளவிலா விளாவலின் மின்கடத்துதிறன் அசிட்டேட் அயனியின் கடத்துதிறனை, ஹைட் ரஜன் அயனியின் கடத்துதிறனுடன் கூட்டிக் கிடைக்குமளவுக்குச் சமமாகும். ஹைட்ரஜன் அயனியின் கடத்துதிறனை வலுமிக்க அமிலத்தைக் கொண்டும் அசிட்டேட்டின் கடத்துதிறனை உலோக அசிட்டேட்டின் கடத்துதிறனைக் கொண்டும் கணக்கிடலாம். அசெட்டிக் அமிலத்திற்கு Δ_0 அளவு 25°C-ல்,

$$\Delta_0 (CH_3\,COOH) = \lambda H^+ + \lambda^\circ CH_3\cdot COO^-$$
$$= 349.8 + 40.9 = 390.7 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2$$

சோதனைமூலமும் வேறு வழியில் இவற்றின் கடத்துதிறனை அறியலாம். ஒரு பொருளில் M^+ நேர்மின் அயனி என்றும், A^- எதிர்மின் அயனி என்றும் கொண்டால் அப் பொருளின் அளவிலா விளாவலின் சமானக் கடத்துதிறன்,

$$\Delta_0 (MA) = \lambda^\circ M^+ + \lambda^\circ A^- \text{ என்றாகிறது.}$$

$\lambda^\circ M^+$, $\lambda^\circ A^-$ ஆகியவை முறையே நேர்மின், எதிர்மின் அயனிகளின் கடத்துதிறனைக் குறிக்கின்றன.

ஆகவே, $\Delta^\circ (MA) = \Delta_0 (MCl + NaA) - \Delta_0 (NaCl)$ என வும் கொள்ளலாம். இதில் $\Delta^\circ MCl$ உலோகக் குளோரைடின் சமானக் கடத்துதிறனையும், A-எதிர்மின் அயனிகொண்ட சோடி யம் உப்பின் சமானக் கடத்துதிறனை $\Delta^\circ NaA$-ம், சோடியம் குளோ ரைடின் சமானக் கடத்துதிறனை $\Delta^\circ NaCl$-ம் குறிக்கின்றன

குளோரைடுக்குப் பதில் வேறு எதிர்மின் கொண்ட பொருளையும் சோடியத்திற்குப் பதில் வேறு நேர்மின் கொண்ட பொருளையும் கையாளலாம்.

M^+ ஹைட்ரஜன் அயனியையும், A^- அசிட்டேட் அயனியையும் குறிப்பதாகக் கொண்டால்,

$$\Delta_\circ (CH_3\,COOH) = \Delta_\circ HCl + \Delta_\circ CH_3COONa - \Delta_\circ NaCl$$
$$= 426.16 + 91 - 126.45$$
$$= 390.71 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ.}^2$$

எளிதில் கரையாத பொருள்களுக்கு அவைகளின் அயனிகளின் கடத்துதிறனில் இருந்து கணக்கிடலாம். சில்வர் குளோரைடு, பேரியம் சல்ஃபேட் ஆகியவற்றிற்கு,

$$\Delta_\circ AgCl = \lambda^\circ Ag^+ + \lambda^\circ Cl^-$$
$$= 61.92 + 76.34$$
$$= 138.3 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ}^2.$$
$$\Delta_\circ (\tfrac{1}{2}\,Ba\,SO_4) = \lambda^\circ \tfrac{1}{2}Ba^{++} + \lambda^\circ \tfrac{1}{2}\,SO_4^{--}$$
$$= 63.64 + 79.8$$
$$= 143.4 \text{ ஓம்}^{-1} \text{ செ.மீ}^2.$$

அயனிகளின் தனிவேகம் : அயனிநகர்வு

கரைசல்களை விளாவும்போது அவற்றின் கடத்துதிறன் ஒரு வரம்புநிலையை அடைவதால் மிக விளாவிய கரைசல்களில் பொருள்கள் முற்றிலும் அயனியாவதாகவும், அவற்றிலிருந்து வெளிப்படும் அயனிகள் யாவும் மின்கடத்தலில் ஈடுபடுவதாகவும் கொள்ளவேண்டும். ஆகவே, மிக விளாவிய கரைசல்களில் ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள பகுளி யாவற்றிலுமிருந்து சம எண்ணிக்கையில் அயனிகள் உள்ளதாகவும், இக் கரைசல்களில் சம எண்ணிக்கையுள்ள மின் ஏற்றம் அமைவதாகவும் கொள்ளலாம். மின்சாரத்தைக் கடத்தும் வன்மை அல்லது மின்கடத்தும் திறன் கரைசலில் உள்ள அயனிகளின் எண்ணிக்கையையும், அயனி கொண்டிருக்கும் மின்ஏற்றத்தையும், அயனிகள் நகரும் வேகத்தையும் பொறுத்து அமைகின்றது.

ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள பொருள் அடங்கிய மிக விளாவிய கரைசல்கள் யாவற்றிலும் சம எண்ணிக்கையுள்ள மின்

ஏற்றம் இருப்பதால் ஒரு பகுளியின் கடத்துதிறனின் வரம்பு அளவு அயனிகள் செல்லும் வேகத்தால் அமைகிறது. பகுளியின் கடத்து திறனில் ஏற்படும் வேறுபாடுகள் அவற்றின் அயனிகள் செல்லும் வேறுபாட்டால் உண்டாகின்றன. மின்ஏற்றம் பெற்ற துகள்களின் வேகம் மின்அழுத்தத்தின் சரிவுக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கும். அயனிகளின் வேகத்தை அவை ஒரு செ.மீ. நீளத்தில் ஒரு வோல்ட் அளவுக்கு மின்அழுத்தம் குறைந்திருக்கும்போது செல்லும் வேகத்தால் குறிப்பிடுவது வழக்கம். இந்த வேகத்தை **அயனி** நகர்வு (Ionic mobility) என்று கூறுவதுண்டு.

அளவிலா விளாவலிலுள்ள ஒரு மின்பகு பொருளின் அயனிகளின் வேகங்களை அலகு அளவுள்ள மின்அழுத்தச் சரிவில் (Unit potential gradient) u°_{+} மற்றும் u°_{-} எனக் கொள்வோம். அப்படியானல் அளவிலா விளாவலின் நியம மின்கடத்து திறனும் இவ் வேகங்களின் கூட்டுத்தொகையும் நேர்விகிதத்தில் இருக்க வேண்டும்.

$$\text{அதாவது } \Lambda_{\circ} = k\,(u_{\circ}^{+} + u^{\circ}_{-}) = ku_{\circ}^{+} + ku^{\circ}_{-}$$

இங்கு k-என்பது எல்லா மின்பகு பொருள்களுக்கும் சமமான ஒரு மாறிலியாகும். மேற்குறிப்பிட்ட முடிவின்படி சமான மின் கடத்துதிறனின் மதிப்பு அயனிகளின் மின்கடத்துதிறன்களின் கூட்டுத் தொகையாகுமாதலால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டை,

$$\Lambda_{\circ} = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-}$$

முன்பே பார்த்தோம். மற்றும் λ°_{+}, u°_{+} ஆகியவை எதிர் அயனிகளின் தன்மையையும், λ°_{-}, u°_{-} ஆகியவைகள் நேர் அயனிகளின் தன்மையையும் பொறுத்திருக்குமாகையால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$\lambda^{\circ}_{+} = ku^{\circ}_{+};\ \lambda^{\circ}_{-} = ku^{\circ}_{-}$$

ஒரு சதுரச் செ.மீ. பரப்புள்ள இரு மின்முனைகள் ஒரு செ.மீ. இடைவெளியில் ஒரு க.செ.மீ. பரிமாணமுள்ளதும், ஒரு செ.மீ. நீள அகலமுள்ளதுமான ஒரு கனசதுரத்தில் அமைந்து இருப்பதாகக் கொள்வோம். இக் கனசதுரத்திலுள்ள கரைசலில் மிக நீர்த்த தன்மையுடையதும் லிட்டருக்கு C கிராம் சமான எடையுள்ளதுமானதெனக் கொள்வோம். ஒரு வோல்ட் மின் அழுத்தம் செலுத்துவதாகக் கொள்வோம். ஒரு க.செ.மீ. கனசதுரத்திலுள்ள

கரைசலின் மின்கடத்து திறனை (k), நியம மின்கடத்து திறன் என்றும், மிக நீர்த்த நிலையிலுள்ள கரைசலின் சமான மின்கடத்து

திறனை $\frac{1000K}{C}$ எனவும் கொண்டால்,

$$1000\frac{K}{C} = \Lambda_{\circ} = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-}$$ எனும் சமன்பாடு

கிடைக்கிறது. மற்றும் $K = \frac{C(\lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-})}{1000}$ என்ற முடிவும்

கிடைக்கிறது. இரண்டாவது அத்தியாயத்தில் கண்ட முடிவின்படி ஒரு கனசதுரப் பரிமாணமுள்ள கரைசலில் ஒரு வோல்ட் மின் அழுத்தத்தைக் செலுத்தினால் பாய்ந்து செல்லும் மின் னோட்டத்தின் அளவு ஆம்பியர் அலகில் நியம மின்கடத்து திற னுக்குச் சமமாகும்.

அதாவது $$I = K = \frac{C(\lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-})}{1000}$$ என்னும் சமன்

பாடு கிடைக்கிறது. மேலும், ஒரு வினாடியில் ஒரு கனசதுரப் பரிமாணமுள்ள கரைசலில் இதே அளவு கூலம் அலகில் மின் னோட்டம் பாய்ந்து செல்கிறது. $u^{\circ}_{+}, u^{\circ}_{-}$ என்பன செ.மீ / வினாடி அலகில் அயனிகளின் வேகங்கள் ஆகையால் u°_{+} செ.மீ. தூரத்தி லுள்ள எல்லா எதிர் அயனிகளும் ஒரு குறிப்பிட்ட தளத்திலிருந்து ஒரு வினாடி நேரத்தில் மின்னோட்டம் செல்லும் திசையில் கடந்து செல்லும். அதேபோல் u°_{-} செ.மீ. தூரத்திலுள்ள எல்லா நேர் அயனிகளும் எதிர்த் திசையை நோக்கிக் கடந்து செல்லும். அத் தளத்தின் பரப்பு ஒரு செ.மீ. ஆக இருந்தால், u°_{+} க.செ.மீ. பரு மனிலுள்ள எதிர் அயனிகளும் u°_{-} க.செ.மீ. பருமனிலுள்ள நேர் அயனிகளும் ஒரு வினாடி நேரத்தில் ஒன்றுக்கொன்று எதிர்த் திசை களில் செல்லும். ஒரு க.செ.மீ. கரைசலில் $C/1000$ சமான மின்பகு பொருள் உள்ளதாகையால்,

ஒரு வினாடி நேரத்தில் $$\frac{C}{1000}(u^{\circ}_{+} + u^{\circ}_{-})$$

சமான எடையளவு நேர் அயனிகளையும், எதிர் அயனிகளையும் மின்னோட்டம் கடத்திச் செல்கிறது என்பது தெளிவாகிறது. ஒரு சமான எடையுள்ள எந்த அயனியும் ஒரு ஃபாரடே அளவுள்ள மின்னோட்டத்தைச் சுமந்து செல்கிறது என்பது நமக்குத்

தெரியும். ஆகவே, ஒரு வினாடி நேரத்தில் கடத்திச் சென்ற மொத்த மின்னோட்டத்தின் அளவு,

$$F\ (u^{\circ}_{+} + u^{\circ}_{-})\ \frac{C}{1000}$$ கூலங்கள் ஆகும்.

ஒரு ச.செ.மீ. பருமனில் ஒரு வினாடியில் பாய்ந்து செல்லும் மின்னோட்டத்தின் அளவு I-என முன்பு கண்டோம். ஆகவே,

$$\frac{F\,(u^{\circ}_{+} + u^{\circ}_{-})C}{1000} = \frac{C\,(\lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-})}{1000}$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

மேலும், $F\,(u^{\circ}_{+} + u^{\circ}_{-}) = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-}$ என்ற சமன்பாட்டை அடையலாம். முன்பு கண்ட k-என்ற மாறிலியின் மதிப்பு F-எனவும் $\lambda^{\circ}_{+} = k\,u_{\circ}^{+}$, $\lambda^{\circ}_{-} = k\,u^{\circ}_{-}$ என்ற முடிவுகளும் கிடைக்கின்றன.

இந்த முடிவின்படி அயனியின் மின்கடத்துதிறனை ஓம்/செ.மீ² என்ற அலகில் குறித்து அதை ஃபாரடே எண்ணான 96500ஆல் வகுத்தால் ஒரு செ.மீட்டருக்கு ஓர் வோல்ட் என்ற கணக்கில் மின்னழுத்த வாட்டத்தில் அவ் வயனியின் வேகத்தை செ.மீ./செகண்ட் அலகில் அடையலாமெனத் தெரிகிறது. ஓம் விதியின்படி மின்னழுத்த வாட்டமும் அயனிகளின் வேகமும் நேர்விகிதத்தில் இருப்பதால் எந்த மின்னழுத்த வாட்டத்திலும் அயனிகளின் வேகத்தைக் கணக்கிடலாமெனத் தெரிகிறது. மேலே காட்டிய சமன்பாட்டின்படி அயனிகளின் வேகத்தை அளவிலா விளாவலில் கணக்கிடலாமெனத் தெரிகிறது. எனிதில் மின்பகு பொருள்களுக்குக் கரைசலின் அடர்வு உயர உயர அயனிகளின் வேகம் குறைந்துகொண்டே வருகிறது. முன்பு பார்த்த அட்டவணையில் உள்ள குறிப்புகளைப் பயன்படுத்தி அளவிலா விளாவலில் பல அயனிகளின் வேகத்தைக் கணக்கிட்டுப் பின்கண்ட அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

அட்டவணை

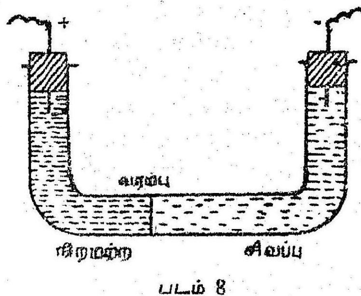
அயனிகளின் கணக்கிடப்பட்ட நகர்வேகம் (25°C-ல்)

நேர் அயனி	நகர்வேகம் செ.மீ/செகண்டு	எதிர் அயனி	நகர்வேகம் செ.மீ./செகண்டு
ஹைட்ரஜன்	36.2×10^{-4}	ஹைட்ராக்சைல்	20.5×10^{-4}
பொட்டாசியம்	7.61	சல்ஃபேட்டு	8.27
பேரியம்	6.60	குளோரைடு	7.91
சோடியம்	5.19	நைட்ரேட்டு	7.40
லித்தியம்	4.01	பைகார்பனேட்டு	4.61

ஒரு செ.மீ.க்கு ஒரு வோல்ட் சரிவுள்ள மின்னழுத்தத்தில் பார்க்கும்போது ஹைட்ரஜன் அயனி ஹைட்ராக்சைல் அயனி ஆகியவைகளைத் தவிர மற்ற அயனிகளின் வேகம் சுமாராக 5×10^{-4} செ.மீ/விநாடி அளவில் காணப்படுகிறது.

அயனிகளின் வேகத்தை அளக்கும் முறைகள்

சர் ஆலிவர் லாட்ஜ் என்னும் விஞ்ஞானி மின்னழுத்தத்தால் அயனிகள் நகரும்பொழுது அவ் வயனிகளின் சில குணங்களைப் பயன்படுத்தி நிறமாற்றம், வீழ்படிவு முதலியன ஏற்படுதல் போன்ற முடிவுகளைக் கொண்டு அவற்றின் வேகத்தைக் கணக்கிட்டார். இவர் பயன்படுத்திய உபகரணத்தின் படம் (8) கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.



படம் 8

சுமார் 40 செ.மீ. நீளமுள்ள கண்ணாடிக் குழாயில் மின்கடத்து திறனூட்டப்பட்ட ஜெலட்டின் பாகு இருக்கிறது. குழாயின் இரு பக்கங்களிலும் நேர் எதிர் மின்முனைகள் அமைந்திருக்கின்றன. ஜெலட்டின் பாகில் சிறிது காரத்துடன் பினோல்ப்தலின் சேர்க்கப் பட்டிருக்கும். ஜெலட்டினுக்கு மின் கடத்துதிற னூட்டுவதற்காக,

ஒருபுறம் சோடியம் சல்ஃபேட் கரைசலும் மறுபுறம் நீர்த்த அமிலமும் நிரப்பப்பட்டிருக்கின்றன. மின்னோட்டம் செல்லும்போது ஹைட்ரஜன் அயனி நகருவதால் காரம் அழிக்கப்பட்டுக் குழாயிலுள்ள செந்நிறம் மாறி நகர்ந்துசெல்வது தெரியும். இம்முறைக்கு நகரும் வரம்பு முறை (Moving boundary method) என்று பெயர். இதேவிதமாகப் பேரியம் குளோரைடு மின்பகு பொருளையும், சில்வர் சல்ஃபேட்டு நிறங்காட்டியையும் பயன்படுத்திக் குழாயில் பேரியம் சல்ஃபேட்டு வீழ்படிவு ஏற்படும் வேகத்திலிருந்து பேரியம் அயனியின் வேகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

சர் ஆலிவர் லாட்ஜ் முறையில் அளந்த அயனிவேகம் அவற்றின் மின்கடத்து திறனிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட முடிவுகளிலிருந்து மாறுபடுகின்றது. வித்தாம் (Whetham) என்பவர் இம்முறையிலுள்ள குறைகளை நீக்கி வேறுவகையான உபகரணத்தைப் பயன்படுத்தினார். இம் முறையில் நிறமுள்ள அயனியும் நிறமற்ற அயனியும் நகரும்போது அவற்றின் வேகத்தைக் கணக்கிடலாம். அல்லது அயனிகள் இரண்டும் நிறமற்றவையாயினும் அவற்றின் வேகத்தை அளக்கலாம். இவ்வகையில் கிடைத்த முடிவுகள் அயனிகளின் மின்கடத்து திறனிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட முடிவுகளிலிருந்து அதிகம் வேறுபடவில்லை.

மின்கடத்து திறனைப் பாதிக்கும் பிற காரணங்கள்

எல்லா மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்து திறன்களும் வெப்பநிலை கூடும்பொழுது அதிகரிக்கின்றன. மின்கடத்து திறன் வெப்பநிலையையொட்டி மாறுவதைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் குறிக்கலாம்.

$$\Lambda_{o\,(t)} = \Lambda_{o\,(25^{\circ}C)}\,[1+\beta\,(t-25)]$$

இங்கு Λ_{o_t} என்பது t° வெப்பநிலையில் அளவிலா விளாவலின் சமான மின்கடத்து திறனாகும். $\Lambda_{o(25)}$ என்பது 25°C வெப்பநிலையில் அதன் மதிப்பைக் குறிக்கும். β என்பது ஒரு மாறிலி. எளிதில் மின்பகு பொருளான உப்புகளுக்கு β-வின் மதிப்பு 0·022-லிருந்து 0·025வரை இருக்கும். அமிலங்களுக்கு அதன் மதிப்பு 0·016-லிருந்து 0·019வரை இருக்கும். எளிதில் மின்பகு பொருளின் அடர்ந்த கரைசல்களின் சமான மின்கடத்து திறன்களும்கூட இதேவகையில் செயல்படுகின்றன. ஆனால், எளிதில் மின்பகாப் பொருள்கள் இவ்வகையில் செயல்படுவதில்லை. ஏனெனில், இப்பொருள்களில் அயனிகளின் வேகம் மாறுபடுவது ஓர் அயனி மற்

றொன்றின் மேல் ஈர்க்கும் விசை மாறுவதுமட்டுமல்லாமல் பிரிகை விதமும் மாறுகிறது.

நீரற்ற கரைப்பான் கரைசல்களில் மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு அவ் ஊடகத்தின் மின்கடத்தாப் பொருள்மாறிலியைப் (Dielectric constant) பொறுத்திருக்கும். நீரின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பு 25°C வெப்பநிலையில் 78·6 ஆகும். மற்றக் கரைப்பான்களின் மின்கடத்தாப் பொருள்மாறிலியின் மதிப்பு இதைவிடக் குறைவாகத்தான் இருக்கும். உதாரணமாக, ஈத்தைல் சாராயம், மீத்தைல் சாராயம், டைஆக்சேன் ஆகியவற்றின் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலிகளின் மதிப்பு, முறையே 31·5, 24.3, 2·2 ஆகும். கரைப்பானின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்புக் குறையக் குறைய அவ் ஊடகத்தில் கரைந்துள்ள மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்து திறனும் குறைகிறது. மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி சுமார் 25-க்குக் குறையாமல் உள்ள நீரற்ற கரைப்பான்களில் கரைந்த மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்து திறன் நீரில் கரைந்திருக்கும்போது உள்ள அளவோடு கீழ்க்கண்ட இரண்டு காரணங்களினால் சிறிது மாறுபடுவதைத் தவிரப் பெரும் பாலும் ஒத்திருக்கும். ஒன்று மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பை ஒட்டி மின்கடத்து திறன் குறைவது. மற்றொன்று, சில மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்து திறன் நீரில் உள்ளதைவிட மற்றக் கரைப்பான்களில் சிறிது குறைதல் ஆகும். எடுத்துக் காட்டாகக் கார உலோக நைட்ரேட்டுகள், ஹாலைடுகள், கார உலோக, காரமண் உலோக தையோசைனேட்டுகள், மற்றும் டெட்ரா அல்க்கைல் அமோனிய உப்புகள் ஆகியவை எளிதில் மின் பகு பொருள்கள் நீரில் செயல்படுவதைப் போன்று ஈத்தைல், மீத்தைல் சாராயங்களில் செயல்படுகின்றன. மேலும் பிக்ரிக் அமிலம், அல்க்கைல் மூலகங்களால் ஈடுசெய்யப்பட்ட அசெட்டிக் அமிலங்கள், ஃபீனால்கள் முதலியவை மீத்தைல் சாராயத்தில் எளிதில் மின்பகாப் பொருள்களாகச் செயல்படுகின்றன. இதே போன்று ஹைட்ரோகுளோரிக், ஹைட்ரோபுரோமிக், ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலங்கள் ஈத்தைல் சாராயத்தில் எளிதில் மின்பகா அமிலங்களைப் போன்று செயல்படுகின்றன.

மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்புச் சுமார் 25-க்கும் குறைவான கரைப்பான்களில் கரைசல்களின் செறிவுக்கும் அவற் றின் மின்கடத்து திறனுக்குமுள்ள தொடர்பு சற்றுச் சிக்கலாக இருக்கிறது. log λ-வையும் log C-யையும் அச்சுகளாக அமைத்து வரைகோடுகள் வரைந்தால், அக் கோடுகள் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பு அதிகமாயுள்ள கரைப்பான்களால்

கிடைக்கும் நேர்கோடுகள் அல்லது சற்று வளைந்த கோடுகள் போன்று அமைவதில்லை. மாறாக, மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி குறைவாயுள்ள கரைப்பான்களில் செறிவு குறைந்த நிலையில் இருப்பதைப் போன்று அக் கோடுகளில் அதமநிலைகள் (minima) அமைந்திருக்கின்றன. இவ் வகையான அதம நிலைகளையும் பொதுவாக இம் மாதிரியான கோடுகளையும் விளக்குவதற்காக இக் கரைப்பான்களில் அயனிகள் ஒன்றோடொன்று சேர்ந்து அணைவுகளாகச் (complexes) செயல்பட முயலுகின்றன என்று கொள்ளப் படுகிறது. அதாவது $A^+B^-A^+$, $B^-A^+B^-$ போன்ற அயனி அணைவுகள் உண்டாவதனால், அயனிகளின் தொகை குறைகிறது. ஆகவே, மின் கடத்து திறனும் குறைகிறது என விளக்கம் தரப்படுகிறது. செயல் முறையில் கண்ட முடிவுகளுக்கும் இக் கருத்துகளினால் கிடைக்கும் முடிவுகளுக்கும் நல்ல ஒற்றுமை இருப்பதனால் இக் கருத்தை எல்லோரும் ஒப்புக்கொள்ளலாம்.

மின்கடத்து திறனை அளந்தறிந்துகண்ட முடிவுகள்
(Results of conductivity measurements)

1. எளிதில் நீரில் கரையாத மின்பகு பொருள்களின் கரைதிறனைக் கண்டறிதல் (Determination of solubility of sparingly soluble electrolytes)

பேரியம் சல்ஃபேட்டு, சில்வர் குளோரைடு போன்ற நீரில் எளிதில் கரையாத உப்புகளின் கரைதிறனை அளந்தறிவதற்கு மின்கடத்து திறனைப் பயன்படுத்தலாம். அம் முறை கீழே விவரிக்கப்பட்டிருக்கிறது. முதலில் நியம மின்கடத்து திறன் தெரிந்த நீரில் எளிதில் கரையாத உப்பைக் கரைத்து, தெவிட்டிய கரைசல் (saturated solution) தயார் செய்துகொள்ள வேண்டும். அடுத்து, தெவிட்டிய கரைசலின் நியம மின்கடத்து திறனை அளந்தறிய வேண்டும். கரைசலிலுள்ள உப்பின் நியம மின்கடத்து திறனும் நீரின் மின்கடத்து திறனும் சேர்ந்த கூட்டுத்தொகைதான் கரைசலின் நியம மின்கடத்து திறனாகும். ஆகவே, உப்பின் நியம மின் கடத்து திறனைக் காண்பதற்கு, கரைசலின் மின்கடத்து திறனிலிருந்து, நீரின் மின்கடத்து திறனைக் கழித்துவிட வேண்டும். ஓர் எளிதில் கரையாத உப்பின் கரைதிறன் லிட்டருக்கு 's' சமான எடைகள் எனக் கொண்டால், K- என்பது தெவிட்டிய கரைசலின் நியம மின்கடத்து திறனானால் கரைசலின் சமான மின்கடத்து திறனைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

$$\wedge = 1000\frac{K}{s}$$

பொதுவாக, அளவிலா விளாவலின் சமான மின்கடத்து திற னுக்கும், மேற்குறிப்பிட்ட தெவிட்டிய கரைசலின் சமான மின் கடத்து திறனுக்கும் அதிக வேறுபாடு இராது. ஏனெனில், இக் கரைசலில் மிகக் குறைந்த அளவு உப்புத்தான் கரைந்திருப்பதால் அது முற்றிலும் பிரிந்த நிலையில் இருக்குமென நம்பலாம். அள விலா விளாவலின் சமான மின்கடத்து திறனைக் கரைந்திருக்கும் உப்புகளின் அயனிகளின் மின்கடத்து திறன்களின் மதிப்பிலிருந்து அறியலாம். ஆகவே $\wedge$-வின் மதிப்பும் K-ன் மதிப்பும் தெரிந் தால் s-ன் மதிப்பைக் கண்டறியலாம்.

25°C வெப்பநிலையிலும், அளவிலா விளாவிய நிலையிலும் சில்வர் குளோரைடு தெவிட்டிய கரைசலின் நியம மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு $3 \cdot 41 \times 10^{-6}$மோக்கள். கரைசலுக்குப் பயன் படுத்திய நீரின் நியம மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு $1 \cdot 60 \times 10^{-6}$ மோக்கள். ஆகவே, உப்பின் நியம மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு $(3 \cdot 41 \times 10^{-6}) - (1 \cdot 60 \times 10^{-6}) = 1 \cdot 81 \times 10^{-6}$மோக்களாகும். பட்டி யலில் கண்டுள்ளபடி 25° C வெப்பநிலையில் அளவிலா விளாவலில் சில்வர் குளோரைடின் சமான மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு 138.3 மோக்கள் ஆகும். இதையே உப்பின் தெவிட்டிய கரைசலின் சமான மின்கடத்துதிறன் என்று கொண்டால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$s = 1000 \frac{K}{\wedge} = \frac{1000 \times 1 \cdot 81 \times 10^{-6}}{138 \cdot 3}$$

$$= 1 \cdot 31 \times 10^{-5} \text{ சமான எடைகள்/லிட்டர்}$$

மேற்காட்டிய முறையில், கண்ட முடிவானது தெவிட்டிய கரைசலில் உள்ள அயனிகளின் செறிவாகும். கரைந்திருக்கும் உப்பு முழுவதும் பிரிந்திருந்தால்தான் இத் தொகையும் உப்பின் கரைதிறனும் சமமாகும். இவ் விரண்டு தொகைகளிலு முள்ள வேறுபாட்டைக் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டில் காணலாம். மின்கடத்து திறன் முறையில் தாலஸ் குளோரைடு உப்பின் கரை திறன் $1 \cdot 28 \times 10^{-2}$ சமான எடை/லிட்டர் எனக் கண்டுபிடிக்கப்பட் டது. நேரடியாகக் கண்ட முடிவின்படி கரைதிறன் $1 \cdot 32 \times 10^{-2}$ சமான எடை/லிட்டர் எனத் தெரிகிறது. இரண்டுக்குமுள்ள வேறு பாடு மிகக் குறைவாக இருக்கிறது. இம் முடிவுகளின்படி தாலஸ் குளோரைடு உப்பின் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடலாம். அதாவது $\frac{1 \cdot 28}{1 \cdot 32} = 0 \cdot 97$ ஆகும். உப்பு எளிய முறையில் பிரிகை புரியாமல் இருப்பின் மின்கடத்து திறன் முறையில் கண்ட முடிவு மிகவும் பிழையுற்றிருக்கும்.

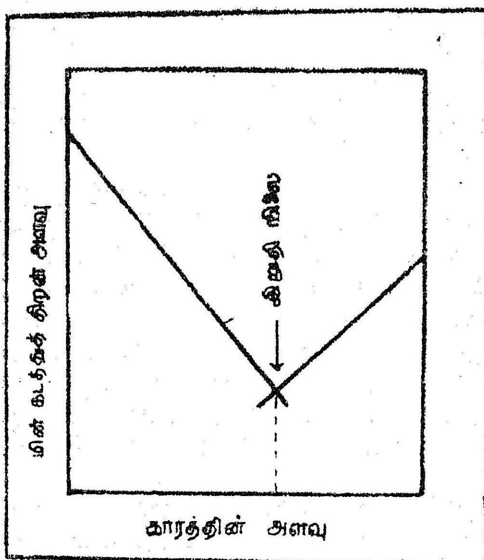
2. மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தல்

(அ) எளிதில் மின்பகு அமிலங்கள்: எளிதில் மின்பகு காரமான சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு எளிதில் மின்பகு அமிலமான ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கிறது.



$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

இச் சமன்பாட்டின்படி தொடக்கத்தில் கரைசலில் மின் கடத்து திறன் அதிகமாக உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகளை, மின் கடத்து திறன் சற்றுக் குறைவாக உள்ள சோடியம் அயனிகள் இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன எனத் தெரிகிறது. அதாவது இவ் வேதி மாற்றத்தினால் உண்டான உப்பின் மின்கடத்து திறன்



படம் 9
எளிதில் மின்பகு அமிலத்தையும் காரத்தையும்
மின்கடத்து திறன்கொண்டு தரம் பார்த்தல்

அதன் மூல அமிலத்தின் மின்கடத்து திறனைவிடக் குறைவாக இருக்கிறது. ஆகவே, காரத்தை அமிலத்துடன் கலக்கும்போது, கரைசலின் மின்கடத்து திறன் குறைந்துகொண்டே வரும். நடு நிலை அடைந்த பின்பு மேலும் காரத்தைக் கலந்தால் மின்கடத்து திறன் அதிகரிக்க ஆரம்பிக்கும். ஏனெனில், ஹைட்ராக்சைல் அயனிகள் இப்போது வேதிமாற்றத்தில் ஈடுபடுவதில்லை. நடுநிலையில் கரைசலின் மின்கடத்து திறன் அடிநிலையில் இருக்கும்.

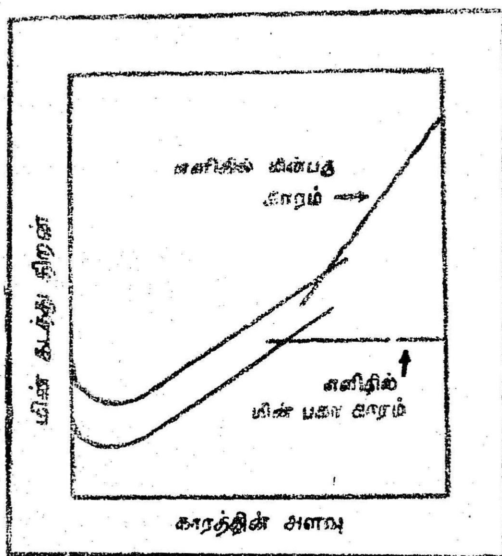
இதிலிருந்து வேதிமாற்றத்தின் சமநிலையைக் கண்டுகொள்ளலாம். அமிலக் கரைசலின் நியம மின்கடத்து திறனையும், காரத்தின் பருமனையும் இரு அச்சுகளிலும் காட்டி வரைபடம் வரைந்தால் இம்மாதிரியான படம்(9) கிடைக்கும். முதலில் எடுத்துக்கொண்ட கரைசல் நீர்த்ததாயும், தரம் பார்க்கும்போது கரைசலின் பருமன் மிக அதிகப்படாமலும் இருந்தால், அதன் நியம மின்கடத்து திறன் கரைசலிலுள்ள சமநிலையாக்கப்படாத அமிலத்திற்கு அல்லது தனித்துவிடப்பட்ட காரத்திற்கு நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். ஆகையால், அமிலத்தைக் காரத்தால் தரம்பார்க்கும்போது அளந்தறியப்பட்ட நியம மின்கடத்து திறனுக்கும் பூரட்டிலிருந்து சேர்க்கும் காரத்தின் பருமனுக்கும் படத்தில் காட்டியபடி தொடர்பு இருப்பது தெரிகிறது. படத்தில் காட்டியபடி இரண்டு நேர்கோடுகள் ஒன்றையொன்று சமநிலையில் வெட்டும்.

எளிதில் மின்பகு அமிலத்தையும், அமோனியா போன்ற எளிதில் மின்பகாக் காரத்தையும் பயன்படுத்தித் தரம் பார்த்தால் மின்கடத்தித் தரம்பார்க்கும் வரைகோட்டின் முதல் பாகம் படத்தில் காட்டியபடி இருக்கும். ஏனெனில், தரம் பார்க்கும் வினையில் உண்டாகும் உப்பு, முதல் வினையில் உள்ளமாதிரியே எளிதில் மின்பகு பொருள் ஆனதால் இரண்டு மாற்றங்களுக்கும் முதல் பாகத்தில் அதிக மாற்றமில்லை. ஆனால், நடுநிலைப் புள்ளியைத் தாண்டியவுடன் மேலும் காரத்தைக் கலந்தால் கரைசலின் மின்கடத்து திறன் மாறாமலிருக்கும். ஆகையால், வரைபடத்திலுள்ள கோடு காரத்தின் பருமனைக் காட்டும் அச்சுக்கு இணைகோடாக அமையும். ஏனெனில், எளிதில் மின்பகாக் காரமாகையால் அதன் மின்கடத்து திறன் மிகக் குறைவாக இருக்கும்.

செய்முறையில் நேரிடையாகத் தரம்பார்க்கும்போது மின்கடத்து திறனின் மதிப்பை அளப்பதில்லை. மாறாக, மின்கடத்து திறனுடன் நேர்விகிதச் சமமாயுள்ள ஏதாவதோர் அளவைக் குறிப்பது வழக்கம். இங்கு மின்கடத்து திறனுக்குச் சமமாக வீட்ஸ்டன் பாலத்தின் (**Wheatstone Bridge**) கம்பியின் நீளத்தைக் குறிக்கலாம். பூரட்டிலிருந்து விடப்படும் கரைசலின் செறிவு கண்ணாடிப் பாத்திரத்தில் எடுத்துக்கொண்ட கரைசலின் செறிவைப்போல் சுமார் பத்துப் பங்காவது அதிகமாக இருந்தால் தான் இரண்டையும் கலக்கும்போது கரைசலின் பருமனில் அதிக வித்தியாசம் இராது. சுமார் ஆறு அல்லது எட்டுத் தடவை பூரட்டிலிருந்து கரைசலைக் கலந்து அதற்கேற்ற புள்ளிகளைக் கண்டால் போதும். படத்தில் இரண்டு நேர்கோடுகள் கிடைப்

பதால் இரண்டும் வெட்டும் இடத்தை எளிதில் கண்டு கொள்ளலாம்.

(ஆ) **எளிதில் மின்பகா அமிலங்கள்:** அசெட்டிக் அமிலத்தைப் போன்று மிதமான எளிதில் மின்பகா அமிலத்தைச் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு போன்ற காரத்தைக்கொண்டு தரம் பார்க்கும்போது கிடைக்கும் மின்கடத்து திறன், தரம் பார்த்தல் வரைகோடு படத்தில் (படம் 10) காட்டப்பட்டிருக்கிறது. எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் மின்கடத்து திறன் முதலில்



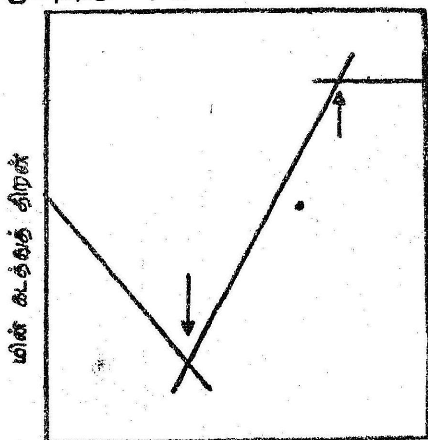
படம் 10

எளிதில் மின்பகா அமிலத்திற்கு மின்கடத்து திறன் கொண்டு தரம் பார்த்தல்

குறைவாக இருக்கும். காரத்தைச் சேர்க்கும்போது அதன் மதிப்பு மேலும் சிறிது குறையும். எளிதில் மின்பகு பொருளான சோடியம் அசெட்டேட்டு உப்புக் கரைசலில் உண்டாகும்போது கூட மின்கடத்து திறன் சிறிது குறையத்தான் செய்கிறது. இதற்குக் காரணம் உப்புக்கும் அமிலத்திற்கும் பொதுவான அயனியான அசெட்டேட்டு அயனி அமிலத்தின் பிரிகை வீதத்தைக் குறைத்து விடுகிறது. அதனால் கரைசலின் மின்கடத்து திறன் குறைகிறது. ஆனால், மேலும் மேலும் காரத்தைச் சேர்க்கும்போது மேலும்

மேலும் எளிதில் மின்பகு பொருளான சோடியம் அசெட்டேட்டு உண்டாவதனல் மின்கடத்து திறனும் அதிகரிக்கின்றது. நடு நிலைப் புள்ளியைத் தாண்டிய பின்னரும் மேலும் காரம் சேர்ப்பதனுல் மின்கடத்து திறன் மேலும் அதிகரிப்பதால் வரைகோடு முதற் படத்தில் காட்டிய கோட்டுக்கு இணையாக இருக்கும்.

எளிதில் மின்பகா அமிலமான அசெட்டிக் அமிலத்தைப் பயன் படுத்தி எளிதில் மின்பகாக் காரமான அமோனியாவைத் தரம் பார்க்கும்போது கிடைக்கும் வரைபடத்தில் II கோடாகக் காட்டப்பட்டிருக்கிறது. இங்கும் முதலில் மின்கடத்து திறன் குறைந்து பிறகு அதிகரிக்கிறது. ஏனெனில், காரமும் அமிலமும் எளிதில் மின்பகாப் பொருள்களாயினும் இரண்டும் சேர்ந்த உப்பு எளிதில் மின்பகு பொருள் களாகிவிடுகிறது. நடு நிலைப் புள்ளியைத் தாண் டிய பிறகு மேலும் காரம் சேர்க்கப்பட்டால், மின் கடத்து திறன் அதிகரிப்ப தில்லை. ஆகையால், வரை படத்திலுள்ள கோடு காரத்தின் பருமனைக் குறிக் கும் அச்சுக்கு இணை கோடாக அமைந்து விடு கிறது. ஆகவே, நிறங் காட்டியைப் பயன் படுத் தித் தரம் பார்க்கும் முறை யில் எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் செறிவை, எளிதில் மின்பகா காரத் தைப் பயன்படுத்திக் காண முடியாது. ஆனல், இம் முறையில் அது சாத்தியமாகிறது.



எளிதில் மின்பகு அமிலமும் மின் பகா அமிலமும் சேர்ந்த கலவைக்கு மின்கடத்துத் திறன் மூலம் தரம் பார்த்தல்.

படம் 11

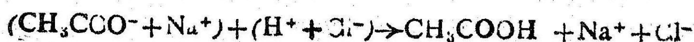
மின்கடத்துதிறனைப் பயன்படுத்தித் தரம்பார்க்கும் முறையின் விசேஷ அம்சம் என்னவெனில் எளிதில் மின்பகா அமிலத்தையும், எளிதில் மின்பகு அமிலத்தையும் கலந்து கிடைக்கும் கரைசலைக் காரத்துடன் சேர்த்து இரண்டு அமிலங்களின் செறிவுகளையும் ஓரே தடவையில் செய்முறை வழியாகக் கண்டுகொள்ளலாம்.

எளிதில் மின்பகாக் காரத்தைப் பயன்படுத்தி இரண்டு அமிலங்களின் செறிவையும் கண்டுபிடிக்கும் முறையில் கிடைத்த வரைபடக் கோடு (படம் 11) காட்டப்பட்டிருக்கிறது. முதலில் எளிதில் மின்பகு அமிலம் நடுநிலையாக்கப்படுவதால் மின்கடத்துதிறன் குறைகிறது. அடுத்து எளிதில் மின்பகா அமிலத்திற்குப் பதிலாக அதன் உப்பு உண்டாவதனால் மின்கடத்துதிறன் கூடிக்கொண்டே செல்கிறது. எளிதில் மின்பகா அமிலம் முழுவதும் நடுநிலையாக்கப்பட்ட பிறகு மேலும் சேர்க்கப்படும் எளிதில் மின்பகாக் காரத்தினால் மின்கடத்துதிறன் மாறுவதில்லையாகையால், இரண்டாவது நடுநிலைப் புள்ளிக்குப் பிறகு கிடைக்கும் கோடு காரத்தின் பருமனைக் காட்டும் அச்சுக்கு இணையான கோடாக அமைகிறது. இரண்டு கோடுகளும் முதலில் வெட்டும் புள்ளி எளிதில் மின்பகு அமிலத்திற்குச் சமானமான காரத்தின் பருமனைக் குறிக்கிறது. இரண்டாவது தடவையாக இரண்டு கோடுகளும் வெட்டும் புள்ளிக்கும் முதற் புள்ளிக்கும் இடையிலுள்ள தூரம் எளிதில் மின்பகா அமிலத்துக்குச் சமானமான காரத்தின் பருமனைக் கொடுக்கிறது.

(இ) எளிதில் மின்பகு காரமும் எளிதில் மின்பகாக் காரமும் : மேலே குறிப்பிட்ட ஒவ்வொரு முறையிலும் பூரட்டில் எடுத்துக்கொள்ளும் கரைசலை மாற்றிக் கண்ணாடிப் பாத்திரத்தில் எடுத்துக்கொண்டு, கண்ணாடிப் பாத்திரத்தில் எடுத்துக்கொள்ளும் கரைசலைப் பூரட்டில் எடுத்துக்கொண்டால் கிடைக்கும் முடிவுகள் அம் முறைகளில் முன்பு கண்ட முடிவுகளுக்கு ஒத்திருக்கும். காரமும் அமிலமும் எளிதில் மின்பகு வகையைச் சார்ந்தவையா, எளிதில் மின்பகா வகையைச் சார்ந்தவையா என்பவற்றைப் பொறுத்து மின்கடத்துதிறன் மாறும். ஆகையால், அதைக் குறிக்கும் கோடுகளும் தகுந்தாற்போல் அமையும். இதைத் தவிர வேறு மாறுபாடு கிடையாது.

இடப்பெயர்ச்சி வினைகள் (Displacement Reactions)

எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் உப்பை உதாரணமாகச் சோடியம் அசெட்டேட்டை எளிதில் மின்பகு அமிலத்துடன் உதாரணமாக ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துத் தரம் பார்க்கும் வினைபுரிவது மின்கடத்துதிறனைப் பயன்படுத்தும் முறையில்தான் முடியும். சாதாரண நிறங்காட்டிகளைக் கொண்டு இப் பொருள்களுக்கு இடையில் தரம் பார்க்க முடியாது. இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட அயனிச் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

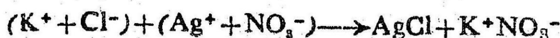


$$(CH_3COO^- + Na^+) + (H^+ + Cl^-) \rightarrow CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

இவ் வினையில் எளிதில் மின்பகு உப்பான சோடியம் அசெட்டேட்டை எளிதில் மின்பகு உப்பான சோடியம் குளோரைடும் எளிதில் மின்பகா அமிலமான அசெட்டிக் அமிலமும் பதிலீடு செய்கின்றன. குளோரைடு அயனியின் மின்கடத்துதிறன் அசெட்டேட்டு அயனியினுடைய மின்கடத்துதிறனைவிடச் சற்று அதிகமாக இருப்பதால் கரைசலின் மின்கடத்துதிறன் முதலில் சிறிது கூடுகிறது; ஆயினும் வேறு வினைகளில் இது குறையலாம் அல்லது ஒரே சீராகவும் இருக்கலாம். வினை முடிவுற்ற பிறகு எளிதில் மின்பகு அமிலத்தின் செறிவு கரைசலில் கூடுவதால் மின்கடத்துதிறன் கூடிக்கொண்டே போகும். இரண்டு கோடுகளும் வெட்டுமிடத்தைக் கொண்டு வினை முடிவுபெறும் நிலையை அடையலாம்.

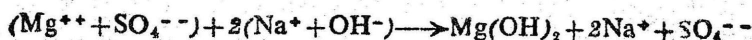
வீழ்படிவு வினைகள் (Precipitation Reactions)

கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளில் ஒரு சமான எடை அளவுள்ள ஒரு பொருள் ஒரு சமான எடையுள்ள மற்றொரு பொருளுடன் வினைபுரிந்து வீழ்படிவு ஏற்படுவதைப் பார்க்கிறோம்.



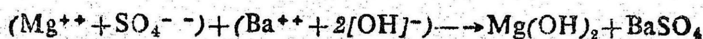
$$(K^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) \longrightarrow AgCl + K^+NO_3^-$$

மற்றும்



$$(Mg^{++} + SO_4^{--}) + 2(Na^+ + OH^-) \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2Na^+ + SO_4^{--}$$

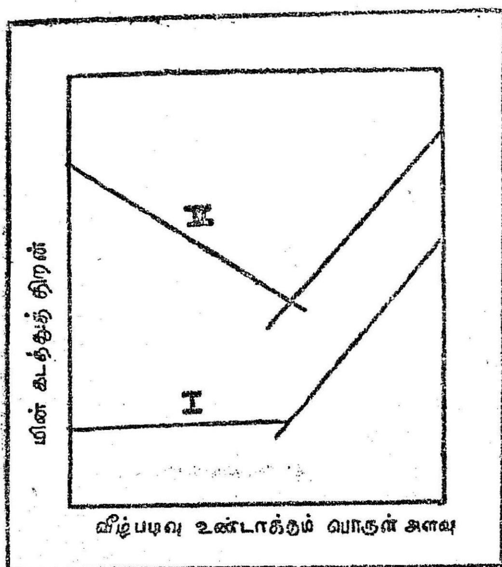
முதல் வினையில் பொட்டாசியம் குளோரைடை, பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டு இடப்பெயர்ச்சி செய்வதால் கரைசலின் மின்கடத்துதிறன் தொடக்கத்தில் அதிகமாக மாறுவதில்லை; சமன்படு நிலையைத் (equivalance point) தாண்டியவுடன் மேலும் சேர்க்கின்ற உப்பினால் கரைசலின் மின்கடத்துதிறன் கூடுவதைப் படத்தில் (படம் 12) காணலாம் (கோடு-I). ஆகவே, வினை முடிவு பெறும் இடத்தை எளிதில் கண்டறியலாம். இதே விதமாக வினை வினைபொருள்கள் (resultants) இரண்டும் வீழ்படிவானால், மின்கடத்துதிறன் முதலில் இருந்தே குறைந்துகொண்டு வந்து சமன்படுநிலைக்கு வந்து பின்பு கூட ஆரம்பிக்கும். படத்திலுள்ள (படம் 12) கோடு II இதைக் காட்டுகிறது. இவ் வினைக்கு உதாரணம் வருமாறு :



$$(Mg^{++} + SO_4^{--}) + (Ba^{++} + 2[OH]^-) \longrightarrow Mg(OH)_2 + BaSO_4$$

இம் முறையில் காணும் முடிவு முன்பு சொல்லிய பிற முறைகளில் கண்ட முடிவுகளைப் போன்று, அவ்வளவு சரியானது என்று கூற முடியாது. ஏனெனில், வீழ்படிவு மெள்ள ஏற்படுவதாலும்,

கரைசல் அதனால் அதிதெவிட்டிய நிலையை அடைவதாலும், வீழ்படிவு அதன்மேல் கரைபொருளைப் புறக்கவர்ச்சி செய்வதாலும் இம் முறையில் காணும் முடிவு பிழைபட்டுவிடுகிறது.



படம் 12

வீழ்படிவு ஏற்படும் வினைகளில் மின்கடத்து திறன் கொண்டு தரம் பார்த்தல்.

அமிலத்தின் காரத்துவம் (Basicity of Acids)

பல அமிலங்களினுடைய சோடிய உப்புகளின் மின்கடத்து திறனை ஆராய்ந்து ஆஸ்வால்டு என்னும் விஞ்ஞானி கீழ்க்கண்ட முடிவை வெளியிட்டார்.

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 11b$$

இங்கு Λ_{1024} என்பது, ஒரு கிராம் சமான எடை உப்பை 1024 லிட்டர் நீரில் கரைத்து அக் கரைசலின் மின்கடத்து திறனாகும். அதேபோன்று Λ_{32} என்பது ஒரு கிராம் சமான எடை உப்பை 32 லிட்டர் நீரில் கரைத்த கரைசலின் மின்கடத்து திறனாகும். b என்பது அமிலத்தின் காரத்துவமாகும். இவ்வகையில் பல அங்கக அமிலங்களின் காரத்துவத்தைக் கணக்கிடலாம். ஆனால், எளிதில் மின்பகா அமிலங்களுக்கு இவ் விதி பொருந்துவதில்லை. ஏனெனில், பெரிதும் விளாவிய நிலையில் இவ் வமிலங்களின் சோடிய உப்புகள் 'நீரால் பிரித்தல்' வெகுவாக ஏற்படுவதால் மின்கடத்துதிறன் மாறிவிடுகிறது.

உப்புகள் பிரிகைபுரிதலின் முறை (Mode of ionization of salts)

ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஹைட்ராக்சைட் ஆகிய அயனிகளைத் தவிர அநேகமாக மற்ற எல்லா அயனிகளின் மின்கடத்துதிறன் சுமார் 60 மோக்கள் எனத் தெரிகிறது. இந்த உண்மையைப் பயன்படுத்தி உப்புகள் எவ்வகையில் பிரிகை புரிகின்றன என்று கணக்கிடலாம். உப்பு எவ்வகையில் பிரிகை புரிகிறது என்று தெரியாதாகையால் அதன் சமான மின்கடத்துதிறனும் நமக்குத் தெரியாது. ஆகவே, அதன் மூலக்கூறெடை மின்கடத்துதிறனைப் பயன்படுத்த வேண்டும். ஓர் உதாரணத்தை எடுத்துக்கொள்வோம். ஓர் உப்பில் நேர் அயனி அல்லது எதிர் அயனி ஓரிணை திறன் கொண்டதாகவும் மற்ற அயனியின் இணைதிறன் 'n' என்றும் கொண்டால் ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை உப்பில் 'n' கிராம் சமான எடையளவு அயனிகள் இருக்கும். ஆகவே, அவ்வுப்பின் மூலக்கூறெடை மின்கடத்துதிறன் சமான மின்கடத்துதிறனைப் போன்று 'n' அளவுள்ளதாகும். ஓர் அயனியின் சராசரி மின்கடத்துதிறன் 60 மோக்கள் ஆகையால், அந்த உப்பின் சமான மின்கடத்துதிறனும் சராசரி 120 மோக்களாகத்தான் இருக்க முடியும். ஆகவே ஓர் உப்பின் மூலக்கூறெடை மின்கடத்துதிறனின் மதிப்பு 120n மோக்கள் ஆகின்றன.

கீழே கொடுத்திருக்கும் பட்டியலில் உள்ள உப்புகளில் ஓர் அயனி ஓரிணை திறன் கொண்டதாகும்.

ஓரிணை — ஓரிணை	—	120	மோக்கள்
ஓரிணை — ஈரிணை	—	240	,,
ஓரிணை — மூவிணை	—	360	,,
ஓரிணை — நான்கிணை	—	480	,,

இவ்விதியைப் பயன்படுத்திப் பார்க்கும்போது வெர்னர் அவர்களின் அணைவுச் சேர்மங்கள் (Complex compounds) எவ்வகையில் பிரிகை புரிகின்றன என்று துல்லியமாக அறியலாம். ஆகவே, இம்முறையால் அச் சேர்மங்களின் அமைப்பையும் கண்டறியலாம்.

நீர்ப்பிரிகை விகிதத்தை அளத்தல் (Determination of degree of ionzation of water)

கோல்ராஷ் என்னும் விஞ்ஞானி நீரை எத்தனை தடவை எவ்வகையில் சுத்திகரித்தாலும் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு மின்கடத்துதிறனைப் பெற்றிருக்கிறது எனவும், அதன் மதிப்பு வெப்ப

நிலை மாறும்போது அதற்கேற்ப மாறுகிறது என்றும் கண்டார். அவர் முடிவைக் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் காணலாம்.

மிகச் சுத்தமான நீரின் நியம மின்கடத்துதிறன்

$t°C$	K மோ/செ.மீ.
0°	$0{\cdot}14\times10^{-7}$ மோ/செ.மீ.
18	$0{\cdot}40\times10^{-7}$,, ,,
25	$0{\cdot}58\times10^{-7}$,, ,,
50	$1{\cdot}76\times10^{-7}$,, ,,

இம் முடிவின்படி நீர் ஓர் எளிதில் மின்பகாப் பொருள் எனவும் அது பிரிகை புரியும் விதத்தைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் குறிக்கலாம் எனவும் தெரிகிறது.



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

25°C வெப்பநிலையில் நீரின் பிரிகைவீதம் அதாவது α-ன் மதிப்பை அறிவதற்கு λ_∞-ன் மதிப்புத் தெரியவேண்டும். இங்கு $\lambda = KV_0$ என முன்பு கண்டோம். V_0 என்பது ஒரு கிராம் சமான மின்பகு பொருளைக் கொண்டிருக்கும் கரைசலின் பருமனைக் க.செ. மீட்டரில் குறிப்பதாகும்.

அதாவது $\frac{18{\cdot}016}{0{\cdot}997}$ க.செ.மீ. ஆகும்.

நீரின் மூலக்கூறெடை 18·016, அதன் அடர்த்தி 0·997 ஆகும்.

$$\text{ஆகவே} \quad \lambda = 0{\cdot}58\times10^{-7}\times\frac{18{\cdot}016}{0{\cdot}997}$$

$$= 1{\cdot}05\times10^{-6}$$

மேலும் $\lambda_\infty = \lambda H + \lambda OH$ ஆகையால்

$$\lambda_\infty = 349{\cdot}8 + 198 = 547{\cdot}8 \text{ மோக்களாகும்.}$$

$$\text{ஆகவே } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{1{\cdot}05\times10^{-6}}{547{\cdot}8} = 1{\cdot}9\times10^{-9}$$

அதாவது, நீர் $1{\cdot}9\times10^{-7}$ சதவிகிதம் பிரிகை புரிந்திருக்கிறது. இம் மதிப்பு மிகச் சிறிதாக இருப்பினும் இதன் காரணமாக நீரின் குணங்கள் பல வெளிப்படுகின்றன.

3. மின்கடத்து திறனுக்கான கொள்கை

(Theory of Electrical Conductance)

அயனிகளின் வேகமாற்றம் (Variation in ionic speeds)

ஒரு மின்பகு பொருளின் சமான மின்கடத்து திறன் கீழ்க் கண்ட மூன்று காரணங்களைப் பொறுத்திருக்கிறது என முன்பு கண்டோம். அதாவது (1) அயனிகளின் எண்ணிக்கை, (2) ஒவ்வோர் அயனியின் மின்னேற்றம், (3) அவற்றின் வேகங்கள். ஒரு குறிப்பிட்ட மின்பகு பொருளை எடுத்துக்கொண்டால் அயனிகளின் மின்னேற்றம் மாறிலியாகிவிடுகிறது. ஆகவே, இந்தக் கரைசலின் செறிவைப் பொறுத்துச் சமான மின்கடத்து திறன் மாறுவது மற்ற இரண்டில் ஒன்று அல்லது இரண்டு காரணங்களினாலும் இருக்கலாம். அர்ரீனியஸ் என்னும் விஞ்ஞானி தம்முடைய மின்பகுப்புக் கொள்கையில் கரைசலின் செறிவுக்கும் அயனிகளின் வேகங்களுக்கும் எவ்விதத் தொடர்பும் கிடையாது என நினைத்தார். ஆகவே, அவருடைய கொள்கையின்படி கரைசலின் பருமன் பெருகும்போது, அயனிகளின் தொகை கூடுவதனால், சமான மின்கடத்துதிறன் மாறுவதாக வெளியாகிறது. அதாவது, சமான மின்கடத்து திறனில் ஏற்படும் மாற்றம், பிரிகை வீதம் மாறுவதால் ஏற்படுகிறது என்று கொள்ளப்பட்டது. எல்லையில்லா விளாவலில் எல்லா மின்பகு பொருள்களும் முற்றிலும் பிரிந்து அயனிகளாக நிற்கின்றன போலும். மேலும் கரைசலின் செறிவு மாறும் பொழுது அயனிகளின் வேகம் மாறுவதில்லை என்று கொண்டால் ஏதாவதொரு செறிவு நிலையில் கரைசலின் சமான மின்கடத்து திறனுக்கும் (λ) அதன் முடிவிலாவிளாவலின் சமான மின்கடத்து திறனுக்கும் (λ_0) உள்ள விகிதம் $\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)$, மின்பகு பொருளின்

பிரிகை விகிதத்திற்குச் சமமாகும். வெகு நாள்கள்வரை அர்ரீனியஸ் கொள்கையின்படி இத்தொகையைத்தான் மின்பகு பொருளின் பிரிகை விகிதம் என விஞ்ஞானிகள் நினைத்திருந்தனர். ஆனால் இப்போது இதற்குப் பெயர் கடத்துதிறன் விகிதமாகும் (Conductance ratio).

கரைசலின் செறிவு மாறும்போது அயனிகளின் வேகமும் மாறுகிறது என்று நம்புவதற்குப் பல சான்றுகள் உள்ளன. ஆகவே கடத்துதிறன் விகிதத்தின் மதிப்பு, கரைசலின் செறிவு கூடும்போது ஒன்றுக்குக் குறைவதைப் பிரிகை விகிதம் குறைவதுதான் காரணம் என்று கொள்ளமுடியாது. எளிதில் மின்பகு பொருள் களின் கரைசல்களின் அயனிகளின் செறிவு அதிகமாக இருக்கு மாதலால் அக் கரைசல்களின் அடர்த்தி அதிகமாகும்போது எதிர் மின்னேற்றப்பெற்ற அயனிகள் ஒன்றுக்கொன்று ஈர்ப்பதால் வேகம் குறைகிறது. இச் சூழ்நிலையில் கடத்துதிறன் விகிதத் திற்கும், பிரிகை விகிதத்திற்கும் தொடர்பு கொள்ளமுடியாது. எளிதில் மின்பகாப் பொருள் உள்ள கரைசல்களில் குறிப்பிட்ட பருமனில் உள்ள அயனிகளின் தொகை மிகக் குறைவாகையால், அயனிகள் ஒன்றுக்கொன்று ஈர்த்துக்கொள்வதும் குறைவு. அதனால் அயனிகளின் உண்மையான வேகமும் மாறபடுவதில்லை. அயனி களின் வேகம் கரைசலின் அடர்வு மாறும்போது மாறுவதில்லை யாகையால், கடத்துதிறன் விகிதமும் பிரிகை விகிதமும் அநேகமாக ஒரே மதிப்பைக் கொண்டிருக்கின்றன.

பிரிகை வீதம் (Degree of dissociation)

கரைசலின் சமான மின்கடத்து திறனையும் அதிலுள்ள அயனி களின் வேகத்தையும் தொடர்புபடுத்தி மின்பகுபொருளின் பிரிகை வீதத்திற்குச் சமமான ஒரு முடிவைப் பெறமுடியும். மின்பகு பொருள் முழுவதும் பிரிந்து நிற்பதாக அனுமானித்துக்கொண்டு ஒரு செ.மீக்கு ஒரு வோல்ட் வீதம் சரிவுள்ள மின்னழுத்தம் பாயும்போது அளவிலா விளாவலின் ஓர் அயனியின் வேகம் $\frac{\lambda_0}{F}$ என முன்பு பார்த்தோம். இந்த முடிவை அடைவதற்குக் கொடுத்த காரணங்களை நன்றாக ஆராய்ந்து பார்க்கும்பொழுது, அளவிலா விளாவலுக்கு மட்டுமல்லாமல், எந்த அடர்வுள்ள கரைசலுக்கும் இம் முடிவு பொருந்துமெனத் தெரிகிறது. ஒரே ஒரு மாற்றம் என்னவெனில், மின்பகுபொருள் முற்றிலும் பிரியா திருந்தால் அயனியின் உண்மையான செறிவு எவ்வளவு எனக் கணக்கிட்டு அந்தத் தொகையைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

அயனிகள் சுமந்து செல்லும் மின்னூற்றலைக் கணக்கிடுவதற்கு, α-என்பது மின்பகு பொருளின் உண்மையான பிரிகை வீதமாகவும், C-என்பது அதன் மொத்தச் செறிவு எனவும் கொண்டு, αC என்பதை அயனியின் ஒரு லிட்டரில் உள்ள சமான எடையளவு எனவும் கொள்ளவேண்டும். சமான மின்கடத்துதிறனை அடைவதற்கு, மொத்த அடர்வான C-யைப் பயன்படுத்த வேண்டியதாயிருக்கிறது. முன்பு நாம் பார்த்த சமன்பாடாவது,

$$F(u^\circ_+ + u^\circ_-) = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-$$

இச் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் எழுதலாம் :

$$\alpha F(u_+ + u_-) = \lambda_+ + \lambda_- = \Lambda$$

இங்கு λ_+, λ_- என்பன அயனிகளின் உண்மையான கடத்துதிறனாகும். u_+, u_- என்பன அந்த கரைசலில் அயனிகளின் நகரும் வேகம் ஆகும்.

Λ-என்பது கரைசலின் சமான மின்கடத்து திறனாகும்.

α-என்பது குறிப்பிட்ட அடர்வுள்ள கரைசலில் மின்பகு பொருளின் பிரிகை வீதமாகும். ஆகவே, கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\frac{\alpha F(u_+ + u_-)}{F(u^\circ_+ + u^\circ_-)} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

$$\therefore \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \cdot \frac{(u^\circ_+ + u^\circ_-)}{(u_+ + u_-)}$$

எளிதில் மின்பகாப் பொருளுக்கு அளவிலா விளாவலின் u°_+, u°_- என்பனவற்றிற்கும் u^+, u_- என்பனவற்றிற்கும் அதிக வேறுபாடு இராது. ஆகவே, இச் சூழ்நிலையில் கடத்துதிறன் விகிதத்திற்கும் பிரிகை விகிதத்திற்கும் அதிக வேறுபாடில்லை.

முதலில் கொடுத்துள்ள சமன்பாட்டை நேர் எதிர் அயனிகட்குத் தனித்தனியாகப் பிரித்து எழுதினால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$\alpha F u_i = \lambda_i$ (இங்கு i-என்பது இருவித அயனிகளில் எதை வேண்டுமானாலும் குறிக்கும்)

$$\text{ஆகவே} \quad \frac{\alpha F u_i}{F u^\circ_i} = \frac{\lambda_i}{\lambda^\circ_i}$$

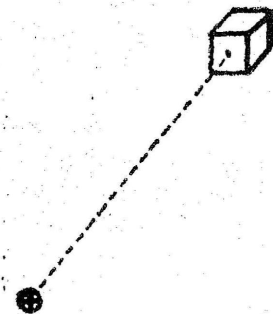
$$\therefore \alpha = \frac{\lambda_i}{\lambda^\circ_i} \cdot \frac{u^\circ_i}{u_i}$$

இங்கு λ_i, மற்றும் u_i என்பன இருவித அயனிகளில் ஏதாவது ஒன்றின் சமான மின்கடத்து திறனும் அதன் நகரும் வேகமும் ஆகும்.

அயனிகள் ஒன்றுக்கொன்று ஈர்த்துக்கொள்ளுதல்

அயனி மண்டலம் (Inter ionic attraction—Ion atmosphere)

இருபதாம் நூற்றுண்டின் தொடக்கத்தில் பல விஞ்ஞானிகள் அயனிகளின் ஈர்ப்பு ஆற்றலினுல் கரைசலின் மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு பாதிக்கக் கூடுமெனக் கருத்துத் தெரிவித்தார்கள். அதிலும் எளிதில் மின்பகு பொருள்கள் கரைசலில் இப்படிப்பட்ட நிலை உறுதியாக உருவாகுமென நினைத்தார்கள். இக் கருத்தை மேலும் வளர்த்து அதற்கு அளவறி வடிவம் கொடுத்தவர்கள் டிபையும் ஹக்கலும் ஆவார்கள். இவர்களுடைய கருத்துகளை மேலும் விரிவுபடுத்தியவர்கள் ஆன்சாகரும் ஃபாஸ்கள் ஹாகனும் ஆவார்கள். டிபை, ஹக்கல் கொள்கையின் அடிப்படைக் கருத்து, ஒவ்வோர் அயனியைச் சுற்றிலும் அதற்கு எதிரான மின்னேட்டம் கொண்ட ஓர் அயனி மண்டலம் உண்டு என்பதாகும். இவ் வயனி மண்டலம் எப்படி உருவாகிறது என்பதைப் பார்ப்போம்.



படம் 13
அயனி மண்டலம்

படத்தில் காட்டியபடி ஓர் எதிர் அயனி (Cation) A-என்னு மிடத்தில் இருப்பதாகக் கொள் வோம். இவ் வயனியிலிருந்து வெக் டர் ஆரம், 'r' அளவு தூரத்தில் மிக மிகச் சிறிய dv அளவுள்ள பருமனை எடுத்துக்கொள்வோம். இவ் வெக்டர் ஆரம் 'r'-ன் அளவு, ஓர் அயனியின் விட்டத்தைப் போல் 100 பங்கு நீளத் திற்கும் குறைவாக இருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. வெப்பநிலை காரணமாக அயனிகள் அங்கும் இங்குமாக ஓடும்போது இச் சிறு dv பருமனில் ஒரு நேரத்தில் எதிர் அயனிகள் அதிகமாகவும், மற்ருெரு நேரத்தில் நேர் அயனிகள் அதிகமாகவும் நிறைந்திருக்க லாம். ஆயினும், நேரச் சராசரி (time average) எடுத்தால்

A என்னும் இடத்திலுள்ள நேர் மின்னேட்டத்தின் ஈர்ப்பு ஆற்றலின் காரணமாக இப்பருமனில் எதிர் மின்னேட்டத்தின் அடர்த்தி (Charge density தான் மிகையாய் இருக்கும். அதாவது ஒரு குறிப்பிட்ட அயனியை எடுத்துக்கொண்டால் அதனைச் சுற்றிலுமுள்ள வெளியில் அதற்கு எதிர்க் குறியுள்ள அயனிகளைக் காண்பதற்குரிய நிகழ்ச்சித் தகவு (Probability) அதையொத்த குறியுள்ள அயனிகளைக் காண்பதற்குரிய நிகழ்ச்சித் தகவைவிட அதிகமாயிருக்கும். ஆகவே, ஒவ்வோர் அயனியும் அதனைச் சுற்றி அதற்கு எதிர்க் குறியுள்ள அயனி மண்டலத்துடன் தொடர்பு கொண்டிருப்பதாகக் கொள்ளலாம். அயனி மண்டலத்தின் கூட்டிக் கழித்த மின்னேட்ட அளவு (net charge) நடுமத்தியிலுள்ள அயனியின் மின்னேட்டத்திற்குச் சமமாயும், ஆனல் அதற்கு எதிர்க் குறி உடையதாயும் இருக்கும். நடுவிலுள்ள அயனியைச் சுற்றிலுமுள்ள சமீப தூரத்தில், மின்னூட்ட அடர்த்தி அதிகமாகவும், தூரம் அதிகமாக ஆக அதன் மதிப்புச் சீராகக் குறைந்தும் காணப்படும். இருப்பினும் அயனி மண்டலத்தின் செயலுறு கன அளவு (effective thickness) எவ்வளவு என்பதை வரையறுத்துவிடலாம் என்பதைக் கீழே காணலாம்.

dv-என்னும் பருமனின் மத்தியில் நேரச் சராசரி மின் அழுத்தத்தின் அளவு ψ-எனக் கொள்வோம். ஒரு நேர் மின்னேட்ட அயனியை எல்லையற்ற தூரத்திலிருந்து (∝-infinity) இப்பருமனின் மத்திக்குக் கொணடுவரச் செலவாகும் வேலையின் அளவு $Z_+ \varepsilon \psi$ ஆகும். அதே போன்று எதிர் அயனியைக் கொணர்வதற்காகும் வேலையின் அளவு $-Z_- \varepsilon \psi$-ஆகும். இங்கு Z_+, Z_- என்பன நேர் எதிர் அயனிகளின் இணைதிறன்களின் மதிப்பு ஆகும். ε என்ற மின்னூட்ட அலகு, அதாவது எலெக்ட்ரானின் மின்னூட்டமாகும். மாறுபடும் நிலைப் பண்பு ஆற்றலைப் பெற்ற புலத்தில் (Field of varying potential energy) பரவிக்கிடக்கின்ற துகள்களுக்குப் பொருந்துகின்ற போல்ஸ்ட்மேன் விதி (Boltzman Law of Distribution of Particles) அயனிகளுக்கும் பொருந்துமெனக் கொள்வோம். அப்படியானல் *dv* என்னும் பருமனில் (dn_+) என்பது நேர் மன்னூட்டப்பட்ட அயனிகளின் நேரச் சராசரி எண்ணிக்கையாகவும் (dn_-) என்பது எதிர் மின்னூட்டப்பட்ட நேரச் சராசரி அயனிகளின் எண்ணிக்கையாகவும் கொண்டால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$dn_+ = n_+ e^{-(Z_+ \varepsilon \psi / kT)} dv \qquad (1)$$

$$dn_- = n_- e^{-(-Z_- \varepsilon \psi / kT)} dv \qquad (2)$$

இங்கு n_+, n_- என்பன அலகு பருமனுள்ள கரைசலில் நேர் எதிர் மின்னூட்டப்பட்ட அயனிகளின் மொத்த எண்ணிக்கையாகும். k என்பது போல்ட்ஸ்மேன் மாறிலியாகும். அதாவது ஒரு மூலக்கூறுக்குள்ள வாயு மாறிலியாகும். T என்பது தனி வெப்பநிலையாகும். dv என்னும் பருமனில் மின் அடர்த்தி (electrical density) ρயின் மதிப்பு அதாவது ஓர் அலகின் பருமனில் கூட்டிக் கழித்த மின்னூட்டத்தின் அளவு கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் கிடைக்கிறது.

$$\rho = \frac{\varepsilon\,(Z_+\,dn_+ - Z_-\,dn_-)}{dv} \qquad (3)$$

$$= \varepsilon\,(n_+Z_+e^{-Z_+\varepsilon\psi/kT} - n_-Z_-e^{Z_-\varepsilon\psi/kT}) \qquad (4)$$

இரு ஓரிணைதிறன் அயனிகளைக்கொண்ட மின்பகு பொருளுக்கு Z_+ மற்றும் Z_- ஆக இரண்டும் ஒன்று ஆகையால், n_+ மற்றும் n_- இரண்டும் சமமாகும். ஏனெனில், கரைசல் மின்னூட்ட நடுநிலையில் இருக்கிறது. ஆகவே, (4)ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\rho = n\,\varepsilon\,(e^{-\varepsilon\psi/kT} - e^{\varepsilon\psi/kT})$$

இங்கு n என்பது ஓர் அலகு பருமனில் ஏதாவது ஒருவகை அயனிகளின் தொகையாகும். மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் வரும் இரண்டு படிக்குறி அளவுகளையும் (exponential Series) விளக்கி $\varepsilon\psi/kT$ என்னும் தொடரை x என்னும் எழுத்தால் குறித்தால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\rho = -\frac{\varepsilon^2\psi}{kT}2n\left(1 + \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} + \ldots\right) \qquad (6)$$

இங்கு x-ன் மதிப்பு ஒன்றைவிட மிகக் குறைவு எனக்கொண்டால் அடைப்பில் வரும் முதல் எண்ணைத் தவிரப் பிற எண்களின் மதிப்பு மிகக் குறைவாயிருப்பதால் தள்ளிவிடலாம். ஆகவே, 6ஆவது சமன்பாட்டைப் பின்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\rho = - \frac{\varepsilon^2 \psi}{kT} 2n \qquad (7)$$

பொதுவாக, Z_+, Z_- ஆகிய இரு எண்களும் ஒன்றுக இருக்கவேண்டிய கட்டாயம் இல்லையாதலால், $Z\varepsilon\psi/kT$-ன் மதிப்பு ஒவ்வொரு வகையிலும் ஒன்றுக்கு மிகக் குறைவானது எனக் கொண்டால் மின் அடர்த்தியின் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட தொடரால் குறிக்கலாம்.

$$\rho = - \frac{\varepsilon^2 \psi}{kT} \sum_i n_i Z_i^2 \qquad (8)$$

இங்கு n_i என்பது ஓர் அலகு பருமனில் உள்ள 'i' வகை அயனிகளாகும். Z_i என்பது அவ் வயனிகளின் இணைதிறனாகும். கரைசலில் உள்ள எல்லா அயனிகளையும் கணக்கில் எடுத்துக் கொண்டதால் இத் தொகை கிடைத்தது. மேலும், பலதரப் பட்ட அயனிகளின் தொகை எவ்வளவு இருந்தாலும் சரி 8ஆவது சமன்பாடு பொருந்தும்.

ψ-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடுவதற்கு ρ-ஐயும் ψ-ஐயும் தொடர்பு படுத்தும் மற்றொரு சமன்பாடு தேவைப்படுகிறது. மின்னூட் டங்களுக்கிடையில் உள்ள விசைக்குப் பொருந்துகின்ற கூலும் விதி, அயனிகளுக்கும் பொருந்துமெனக் கொண்டால, பாய்சன் விதியைப் (Poisson's Law) பயன்படுத்தலாம் நீள் சதுர ஆயங் களில் குறிப்பிட்டால் இச் சமன்பாடு கீழ்க்கண்டவகையில் அமை கிறது.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{4\pi l}{D} \qquad (9)$$

x, y, z என்பன நாம் எடுத்துக்கொண்ட சிறு பருமனில் (volume element) உள்ள ஒரு புள்ளியின் ஆயங்களாகும். D-என்பது ஊடகத்தின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியாகும். போலார் ஆயங்களுக்கு (Polar Co-ordinates) மாற்றிக்கொள் வோம். மின்பகு பொருள் கொண்ட கரைசலில் எந்தப் புள்ளியை எடுத்துக்கொண்டாலும் அதைச்சுற்றி அமைந்துள்ள மின்னழுத் தம் சமச் சீரான கோளத்தில் (spherically symmetrical) அமைந் திருக்கும். ஆகையால், அதன் மதிப்பு θ, ϕ போன்ற கோணங்

களுடன் தொடர்பு இராது. இதனுல் $\frac{\partial \phi}{\partial \theta}, \frac{\partial \psi}{\partial \phi}$ ஆகிய தொடர்களின் மதிப்பு பூஜ்யமாகிவிடுகிறது. ஒன்பதாவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் எழுதலாம்.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\frac{4\pi l}{D} \qquad (10)$$

இங்கு ρ-ன் மதிப்பைப் புகுத்திஞல் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{4\pi \varepsilon^2}{DkT} \psi \sum_i n_i Z_i^2 = K \psi \qquad (11)$$

இங்கு, K என்பதன் மதிப்புக் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

$$K = \left(\frac{4\pi \varepsilon^2}{DkT} \sum_i n_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (12)$$

11ஆவது சமன்பாட்டைத் தீர்வு செய்தால் ψ-ன் மதிப்புக் கிடைக்கும். அதாவது,

$$\psi = \frac{Ae^{-Kr}}{r} + \frac{A' e^{Kr}}{r} \qquad (13)$$

இங்கு A, மற்றும் A' என்னும் மாறிலிகளின் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் கணக்கிடலாம். 'r'-ன் மதிப்பு உயர உயர, ψ-ன் மதிப்புக் குறைந்து பூஜ்ஜியத்தை எட்டும். ஏனெனில், கரைசலில் ஒரு புள்ளியிலிருந்து அளவிலா (infinite) தூரத்திலுள்ள புள்ளியின் மின்னழுத்தத்தினளவு பூஜ்யமாகும். ஆகவே A'-ன் மதிப்பு பூஜ்யமாகி விடுகிறது. ஆகவே, 13ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\psi = \frac{Ae^{-Kr}}{r} \qquad (14)$$

அளவிலா விளாவலின், $\Sigma n_i Z_i^2$ இன் மதிப்பு அநேகமாகப் பூஜ்ய மாகிவிடுறது. ஆகவே, K-ன் மதிப்பு பூஜ்யமாகிவிடுகிறது. ஆகவே 14ஆவது சமன்பாட்டின்படி ஏதாவது ஒரு புள்ளியில் மின்னழுத் தத்தின் அளவு $\frac{A}{r}$ என ஆகிவிடுகிறது. இப்பேர்ப்பட்ட மிகவும் நீர்த்த கரைசலில் ஓர் அயனியைச் சுற்றியுள்ள மின் னழுத்தத்தின் அளவு அவ்வயனியினுடையது எனக்கொள்ளலாம். ஏனெனில் மற்ற அயனிகள் வெகு அதிகமான தூரத்தில் அமைந் திருப்பதால் அவை இப் புள்ளியின்மேல் ஆதிக்கம் செலுத்த முடி யாது. மேலும், அயனியை மின்னூட்டப்பட்ட புள்ளி எனக் கொண்டால், சமீப தூரத்தில் அதன் மின்னழுத்தத்தின் அளவு $\frac{Z_i \varepsilon}{Dr}$ ஆகிறது. ஆகவே கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் கிடைக் கின்றன.

$$\frac{A}{r} = \frac{Z_i \varepsilon}{Dr} \quad \therefore \quad A = \frac{Z_i \varepsilon}{D}$$

A-ன் மதிப்பை 14ஆவது சமன்பாட்டில் புகுத்தினுல்

$$\psi = \frac{Z_i \varepsilon}{D} \cdot \frac{e^{-Kr}}{r} \qquad (15)$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

இந்தச் சமன்பாட்டை வேறுவிதமாக எழுதினுல்

$$\psi = \frac{Z_i \varepsilon}{Dr} - \frac{Z_i \varepsilon}{Dr}\left(1 - e^{-Kr}\right) \qquad (16)$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. நீர்த்த கரைசலாக இருப்பின் 'K' இன் மதிப்பும் குறைந்து விடுவதால் $(1-e^{-kr})$ இன் மதிப்பும் Kr -இன் மதிப்பும் அநேகமாகச் சமமாகி விடுகிறது. ஆதலால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\psi = \frac{Z_i \varepsilon}{Dr} - \frac{Z_i \varepsilon K}{D} \qquad (17)$$

வலப்புறமுள்ள இரண்டு தொடர்களில் முதலாவது, சுற்றி லும் அயனிகள் இல்லாத சூழ்நிலையில் உள்ள ஒரு புள்ளியாக மதிக்கப்பட்ட அயனியினுல், அதற்கு r அளவு தூரத்தில் உண ரப்படும் மின்னழுத்தத்தின் அளவாகும். இரண்டாவது தொடர்,

அயனி மண்டலத்தினால் உண்டான மின்னழுத்தமாக இருக்க வேண்டும். ஆகவே, ஒரு நீர்த்த கரைசலில் அயனி மண்டலத்தின் மின்னழுத்தத்தை ψ_i எனக் குறிப்பிட்டால் அதன் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

$$\psi_i = -\frac{Z_i \varepsilon K}{D} \tag{18}$$

இந்தத் தொடரில் 'r' காணப்படாததால், r-ன் மதிப்புப் பூஜ்யமாயிருக்கும் போதும் இச் சமன்பாடு பொருந்துமாகையால் 18ஆவது சமன்பாட்டின்படி ஓர் அயனியைச் சுற்றியுள்ள அயனி மண்டலத்தினால், அவ் வயனியின்மேல் செயல்படும் மின்னழுத்தத்தின் அளவு ψ_i- எனத் தெரிகிறது. நடுவிலுள்ள அயனியின் மின்னூட்டத்திற்குச் சமமாகவும் ஆனால் அதன் குறி எதிர்ப்புறமாகவும் உள்ள அயனி மண்டலத்தின் முழு அளவு மின்னூட்டம் $-Z_i \varepsilon$ எனக் கொள்வோம். அயனிக்கும் அயனிமண்டலத்திற்கு முள்ள இடைவெளி $\frac{1}{K}$ எனக் கொள்வோம். அப்படியானால் அதன்மேல் செயல்படும் மின்னழுத்தத்தினளவு, $\frac{-Z_i \varepsilon K}{D}$ ஆகிறது. 18ஆவது சமன்பாட்டில் கண்ட தொடரும் இதுவே. ஆகவே, அயனிமண்டலத்தின் காரணமாக ஓர் அயனியின்மேல் செயல்படும் மின்னூட்டத்தின் அளவு அதே அளவுள்ள ஒரு தனித்த மின்னூட்டத்தை அயனியிலிருந்து $\frac{1}{K}$ அளவுள்ள தூரத்தில் வைப்பதால் உண்டாகும் அளவுக்குச் சமமாகும். $\frac{1}{K}$ என்னும் அளவு, ஒரு கரைசலில் அயனி மண்டலத்தின் குறுக்களவு (thickness) ஆகும் எனத் தெரிகிறது.

12ஆவது சமன்பாட்டில் காட்டியபடி K-ன் மதிப்பு, அதாவது அயனி மண்டலத்தின் குறுக்களவின் மதிப்பு, ஓர் அலகு பருமனில் உள்ள ஒவ்வொரு வகை அயனிகளின் மொத்தத் தொகையையும் அவற்றின் இணைதிறனையும் பொறுத்ததாகும். C_i-என்பது 'i' வகை அயனிகளின் அடர்வை மோல்/லிட்டர் அலகில் குறிக்கும் எனக் கொண்டால்,

$$n_i = C_i \frac{N}{1000} \tag{19}$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இங்கு N-என்பது அவொகாட்ரோ எண் ஆகும். ஆகவே, 12ஆவது சமன்பாட்டையும் புகுத்திப் பார்த்தால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\frac{1}{K}=\left(\frac{DT}{\Sigma C_i Z_i^2}\cdot\frac{1000\ k}{4\pi\varepsilon^2 N}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{20}$$

இங்கு $k = 1{\cdot}38\times10^{-16}$ எர்க்/டிகிரி ஆகும்.

$\varepsilon = 4{\cdot}802\times10^{-10}$ நிலைமின் அலகு ஆகும்.

$N = 6{\cdot}025\times10^{23}$

$$\text{ஆகவே } \frac{1}{K}= 2{\cdot}81\times10^{-10}\left(\frac{DT}{\Sigma C_i\ Z_i^2}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ செ.மீ.} \tag{21}$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. தண்ணீருக்கு 25° செ.கி. வெப்பநிலையில் D-ன் மதிப்பு 78·6 ஆகையால்,

$$\frac{1}{K} = \frac{4{\cdot}31\times10^{-8}}{(\Sigma C_i\ Z_i^2)^{\frac{1}{2}}} \text{ செ.மீ. ஆகும்} \tag{22}$$

இந்த முடிவின்படி அயனி மண்டலத்தின் குறுக்களவு 10^{-8} செ.மீ. அளவுக்கு ஏறத்தாழ அமைந்திருப்பது தெரிகிறது. கரை

அட்டவணை

இணைதிறன் வகை	கரைசல்களின் அடர்வி		
	0.10M	0.01M	0.001M
ஓரிணை - ஓரிணை	9.64 Å	30.5 Å	96.4 Å
ஈரிணை - ஓரிணை ஓரிணை - ஈரிணை	5.58	19.3	55.8
ஈரிணை - ஈரிணை	4.82	15.3	48.2
நான்கிணை - ஓரிணை ஓரிணை - நான்கிணை	3.94	13.6	39.4

நீரில் அயனிமண்டலத்தின் கனம் (25°C)

சலிலுள்ள மின்பகு பொருளின் அயனிகளின் இணைதிறனும் கரைசலின் அடர்வும் கூடும்போது அதன் மதிப்புக் குறைகிறது. கரைசலின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியும், வெப்பநிலையும் கூடும்போது அதன் மதிப்புக் கூடுகிறது. முன் உள்ள அட்டவணையில் அயனி மண்டலங்களின் குறுக்களவை பல சூழ்நிலைகளில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

அயனி மண்டலத்தின் தளர்வு நேரம்
(Time of relaxation of ionic Atmosphere)

அயனி மண்டலம் நிலைத்து நிற்கும்வரை அதாவது, வெளியிலிருந்து மின்புலனின் தாக்குதலுக்குட்படாமலும், அல்லது ஏதாவது தள்ளுவிசையினால் அயனிக்கு இடப்பெயர்ச்சி ஏற்படாமலும் இருப்பின் அது சமச்சீரான கோள அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. வெளியிலிருந்து ஏவப்படும் விசையினால் அதாவது, மின்புலனின் தாக்குதலால், அயனி நகரும்பொழுது, அயனி மண்டலத்தின் சமச்சீரான நிலை குலைகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட வகை அயனி வலப்புறம் நகர்வதாக வைத்துக்கொள்வோம். அப்படியானால் அவ்வகை அயனிகள் எல்லாம் தங்களைச் சுற்றி வலப்புறத்தில் அயனி மண்டலங்களை உருவாக்குகின்றன. அதே நேரத்தில் இடப்புறத்தில் மின் அடர்த்தி **(Charge density)** குறைந்துகொண்டே வரும். வலப்புறமுள்ள அயனி மண்டலங்கள் உருவாவதற்கும் இடப்புறமுள்ளவை அழிவதற்குமுள்ள வேகத்தை, அயனி மண்டலத்தின் தளர்வு நேரம் (time of relaxation) என்னும் அளவையால் குறிக்கிறோம். அயனி மண்டலம் அழிவது படிக்குறி வகையில் (exponentially) நிகழ்வதால் அங்கொன்றும் இங்கொன்றுமான அமைப்பு உண்டாவது(asymptotic) தொலை தொடுகோட்டு வகையில் உள்ளது. ஆகவே, அயனி மண்டலம் முழுவதும் அழிந்துவிடும் நேரம் உண்மையில் கணக்கிலடங்காததாகும். மத்தியிலுள்ள அயனியை நீக்கிவிட்ட பிறகு சுற்றிலுமுள்ள அயனி மண்டலம் முழுவதும் அழிவது $4q\theta$ அளவு நேரமாகும் எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது. இங்கு θ என்பது அயனி மண்டலத்தின் தளர்வு நேரமாகும். q-என்னும் அளவையைக் கீழே கொடுத்திருக்கும் சமன்பாட்டிலிருந்து அறியலாம்.

$$q \equiv \frac{Z_+ . Z_-}{Z_+ + Z_-} \cdot \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{Z_+\lambda_- + Z_-\lambda_+} \qquad (23)$$

இங்கு Z-என்பது அயனியின் இணைதிறன் எண், λ-என்பது அயனியின் மின்கடத்து திறன் ஆகும்; ஈரயனி மின்பகு பொருளுக்கு, Z_+, Z_- ஆகியவை சமமாகும். q-ன் மதிப்பு

0·5 ஆகும். ஆகவே, அயனி, மண்டலம் முற்றிலும் அழியும் நேரம் 2 θ ஆகிறது. εZV அளவுள்ள மின்விசையின் காரணமாக அயனி சீரான திசைவேகத்துடன் கரைசலில் நகரும். இம் மின் விசையும் அதை எதிர்த்துச் செயல்படும் உராய்வதாலுண்டாகும் KU அளவுள்ள தடை (frictional resistance) விசையும் சமமா யிருக்கவேண்டும். இங்கு V-என்பது மின்னழுத்தச் சரிவு, Z-என் பது அயனியின் இணைதிறன், ε-என்பது மின்னூற்றல் அலகு ஆகும். K-என்பது உராய்வதால் உண்டாகும் தடையின் குணகம் (**Resultant coefficient of frictional resistance**), U-என்பது அயனியின் சீரான திசைவேகம் ஆகும்.

ஆகவே, கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\varepsilon ZV = KU \qquad (24)$$

$$\therefore K = \frac{\varepsilon ZV}{U} \quad \text{என்றாகிறது.} \qquad (25)$$

மின்னழுத்தச் சரிவு ஒரு செ.மீட்டருக்கு ஒரு வோல்ட் வீதம் இருப்பின், V-ன் மதிப்பு 1/300 மின்நிலை அலகு (**e.s. unit**) ஆகிறது. சென்ற அத்தியாயத்தில் பார்த்தபடி 'U'-ன் மதிப்பு $\frac{\lambda}{F}$ ஆகையால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டை அடையலாம்:

$$K = \frac{\varepsilon ZF}{300\lambda} = 15.4 \times 10^{-8} \quad \frac{Z}{\lambda} \qquad (26)$$

(ε-ன் மதிப்பு $4·802 \times 10^{-10}$ நிலைமின் அலகு)

ஓர் ஈரயனி மின்பகு பொருளில் தளர்வு நேரமும் இரண்டு அயனிகளின் K_+, K_- ஆன உராய்வுக் குணகங்களும் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளில் தொடர்புகொண்டிருக்கின்றன வென்று, டிபை மற்றும் ஃபால்கன் ஹேகன் ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும் கண்டனர்:

$$\theta = \frac{(ZK_+ K_-)}{(K_+ + K_-)} \cdot \frac{1}{k\,T\,K^2} \text{ விநாடிகள்} \qquad (27)$$

ஈரயனி மின்பகு பொருளில் Z_+-ம் Z_--ம் சமம். சமான மின்கடத்து திறனை, $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ என்று முன்பே கண்டோம். ஆகவே, 26ஆவது சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திப் பின்கண்ட சமன்பாட்டை அடையலாம்:

$$\theta = 30 \cdot 8 \times 10^{-8} \frac{Z}{\lambda} \cdot \frac{1}{kTK^2} \text{ விநாடிகள்} \quad (28)$$

22ஆவது சமன்பாட்டில் கண்டபடி $1/K$-ன் மதிப்பைப் புகுத்தினால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\theta = \frac{71 \cdot 3 \times 10^{-10}}{CZ\lambda} \text{ விநாடிகள்} \quad (29)$$

இங்கு 'C' என்பது மோல்/லிட்டர் அளவில் கரைசலின் அடர்வு ஆகும். காரங்களையும் அமிலங்களையும் நீக்கி மற்ற நீர்க் கரைசல்களுக்கு 25° செ.கி. வெப்ப நிலையில், λ-ன் மதிப்பு 120 ஓம்$^{-1}$ செ.மீ.^{2} ஆகும். ஆகையால்,

$$\theta = \frac{0 \cdot 6 \times 10^{-10}}{CZ} \text{ விநாடிகள்} \quad (30)$$

ஆகவே, ஈரயனி மின்பகு பொருளின் அயனி மண்டலத்தின் தளர்வு நேரம், கரைசலின் அடர்வுக்கும், அயனிகளின் இணைதிறனுக்கும் எதிர்விகிதச் சமமாக (inversely proportional) இருக்கிறது. ஓரிணை அயனிகள் இரண்டைக் கொண்ட மின்பகு பொருள் கரைசலில் கீழ்க்கண்ட அடர்வு நிலைகளில், உத்தேசத் தளர்வு நேரங்களின் மதிப்பைக் காணலாம்.

கரைசலின் அடர்வு	0.1 N	0.01 N	0·001
தளர்வு நேரம் விநாடிகளில்	$0 \cdot 6 \times 10^{-9}$	$0 \cdot 6 \times 10^{-8}$	$0 \cdot 6 \times 10^{-7}$

மின் கடத்துதலின் பொறியமைப்பு

(Mechanism of electrolytic conductance)

முடிவுள்ள தளர்வு நேரம் (Finite time of relaxation) இருப்பதால் நகர்ந்துகொண்டிருக்கும் அயனியைச் சுற்றியுள்ள அயனி மண்டலம் சமச்சீரற்றதாயுள்ளது எனத் தெரிகிறது. மின்னூட்டத்தின் அடர்வு அயனிக்கு முன்னுள்ளதைவிடப் பின்னால் அதிகமாயிருக்கும். அயனி மண்டலத்தின் நிகர மின்னூட்டம் மத்தியி

லுள்ள அயனியின் மின்னூட்டத்திற்கு எதிரானதாகையால் நகர்ந்துகொண்டிருக்கும் அயனிக்குப் பின்னால் அயனியின் குறிக்கு எதிரான குறியுள்ள மின்னூட்டம் தேங்கி நிற்கும். தளர்வு நேரத்தினால் உருவான சமச்சீரற்ற அயனி மண்டலத்தின் காரணமாக வெளியிலிருந்து ஏவப்பட்ட மின்புலத்தின் ஆற்றலினால் நகரும் அயனியின் வேகம் தளர்ச்சியடையும். அயனியின் வேகத்தை மாற்றும் இவ் விளைவுக்குத் தளர்வு விளைவு (relaxation effect) அல்லது சீர்மையற்ற விளைவு (asymmetric effect) எனப் பெயர்.

கரைசலிலுள்ள அயனியின் வேகம் வேறொரு காரணத்தாலும் குறையும். அதாவது, வெளியிலிருந்து ஏவப்பட்ட மின்புலத்தின் காரணமாக அயனியும் அதைச் சுற்றியுள்ள எதிர்க்குறியுள்ள அயனிகள் ஒருபுறமும், அயனி மண்டலமும் அதனுடன் தொடர்புள்ள கரைப்பான் மூலக்கூறுகளும் எதிர்ப்புறமும் நகரத் தொடங்குவதாலுண்டாகும் விளைவாகும். நகர்ந்துகொண்டிருக்கும் அயனியின்மேல் அதன் வேகத்தைக் குறைக்கும் வகையில் ஒரு தூண்டுதல் உண்டாகிறது. இதன் மதிப்பும், கரைப்பானின் பாகுநிலைத் தடைப் பெருக்கத்தின் மதிப்பும் சமமாகும். இவ் விளைவின் பெயர் மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு (electro phoretic effect) ஆகும். ஏனெனில், மின்புலத்தின் பாகுநிலைப் பொருள் நகரும்பொழுது அதற்குள்ள தடைக்கும், இதற்கும் இருக்கும் ஒற்றுமையைக் கொண்டு இப் பெயர் சூட்டப்பட்டுள்ளது.

கரைசலின் வழி நகரும் அயனியின் வேகத்தை எதிர்த்து இயங்கும் ஆற்றலின் அளவைக் கணக்கிட டிபை மற்றும் ஹக்கல் ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும் ஒரு முறையைக் கண்டார்கள். ஸ்டோக்ஸ் விதி இங்குப் பொருந்தும் எனக்கொண்டு 'i' வகை அயனிகளின் மின்முனைக் கவர்ச்சியாற்றலின் அளவைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$\text{மின்முனைக் கவர்ச்சியாற்றல்} = \frac{\varepsilon Z_i K}{6 \pi \eta} K_i V \quad (31)$$

இங்கு η என்பது ஊடகத்தின் பாகுநிலைக் குணகமாகும். V- என்பது மின்னழுத்தத்தின் சரிவாகும். K_i என்பது கரைப்பானின் உராய்வுத்தடைக் குணகமாகும். ஆன்சகர் என்னும் விஞ்ஞானி இதே முடிவை வேறொரு வகையில் அடைந்தார். இம்முறையில் அயனிக்கு மிகச் சமீபமாயுள்ள இடத்தில் ஸ்டோக்ஸ் விதி பொருந்த வேண்டிய அவசியமில்லை எனக் கொள்ளப்பட்டது.

டிபை, ஹக்கல் இருவரும் முதன்முதலாகத் தளர்வு ஆற்றலைக் கணக்கிடுவதற்கு அயனியின் பிரௌன் இயக்கத்தைக் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ளவில்லை. ஆனால், ஆன்ஸகர் அவர்கள் இதையும் கணக்கிலெடுத்துக்கொண்டு கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டை அடைந்தார்.

$$\text{தளர்வு விசை} = \frac{\varepsilon^2 Z_i K}{6 DkT} \cdot wV \qquad (32)$$

(Relaxation force)

இங்கு D-என்பது ஊடகத்தின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி. w-என்பதைப் பின்வரும் சமன்பாட்டால் காணலாம்.

$$w = Z_+ Z_- \frac{2q}{1+q}$$

இங்கு q-ன் மதிப்பை 23ஆவது மன்பாட்டிலிருந்து அடையலாம்.

i-வகை அயனி ஒன்று w_i அளவுள்ள வேகத்தில் கரைசலில் நகரும்போது அதன்மேல் தாக்கும் விசைகளை இப்போது சமன்பாட்டின் வழியாகக் காட்ட முடியும். வெளியிலிருந்து தாக்கும் மின்புலத்தின் காரணமாகத் தள்ளும் விசையின் அளவு $\varepsilon Z_i V$ ஆகும். இவ் விசையை K_i, U_i அளவுள்ள கரைப்பானின் உராய்வு விசை, மின்முனைக் கவர்ச்சி விசை, மற்றும் தளர்வு விசை ஆகிய மூன்று விசைகளும் எதிர்க்கின்றன. ஆகவே, கீழ்க்கண்ட [முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\varepsilon Z_i V = K_i U_i + \frac{\varepsilon Z_i K}{6\pi\eta} K_i V + \frac{\varepsilon^2 Z_i K}{6DkT} wV \qquad (34$$

இதை $K_i V$ஐக் கொண்டு வகுத்தால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\frac{U_i}{V} = \frac{\varepsilon Z_i}{K_i} - \frac{\varepsilon Z_i K}{6\pi\eta} - \frac{\varepsilon^2 Z_i K}{6DkT} \cdot \frac{w}{K_i} \qquad (35)$$

மின் புலத்தினளவு அல்லது மின்னழுத்தத்தின் சரிவு ஒரு செ. மீட்டருக்கு ஒரு வோல்ட் என்றும் கொண்டால், அதாவது

$$V = \frac{1}{300} \text{ ஆனால்}$$

பின்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$U_i = \frac{\varepsilon Z_i}{300 K_i} - \frac{\varepsilon K}{300}\left(\frac{Z_i}{6\pi\eta} + \frac{\varepsilon Z_i}{6DkT} \cdot \frac{w}{K_i}\right) \qquad (36)$$

அளவிலா விளாவலில், K-ன் மதிப்புப் பூஜ்யமாகும். ஆகவே, அச் சூழ்நிலையில் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\overset{\circ}{U}_i = \frac{\varepsilon Z_i}{300 K_i} \qquad (37)$$

மேலும் $\lambda^\circ{}_i = F U^\circ{}_i$ ஆகையால் கீழ்க்கண்டவாறு (37)ஐ எழுதலாம்.

$$\frac{\varepsilon Z_i}{300 K_i} = \frac{\lambda^\circ{}_i}{F} \qquad (38)$$

இவ் வத்தியாயத்தில் முதலில் கண்டபடி $U_i = \frac{\lambda_i}{\alpha F}$ ஆகையால்

(38)ஆவது சமன்பாட்டின் முடிவையும் சேர்த்து (36)ஆவது சமன் பாட்டில் புகுத்திஞல் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\frac{\lambda_i}{\alpha F} = \frac{\lambda^{\circ}{}_i}{F} - \frac{\varepsilon K}{300}\left(\frac{Z_i}{6\pi\eta} + \frac{1}{6DkT} \cdot \frac{\varepsilon Z_i}{K_i} w\right) \qquad (39)$$

முடிவை எளிதாக்கும் பொருட்டு மின்பகு பொருள் முழுமை யாகப் பிரிந்து நிற்பதாகக் கொள்வோம். அதாவது α-ன் மதிப்பு ஒன்று எனக் கொள்வோம். எளிதில் மின்பகு பொருளுக்கு இம் முடிவு நீர்த்தநிலைக் கரைசல்களில் பொருந்துமாகையால் கீழ்க் கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\lambda_i = \lambda^\circ{}_i - \frac{\varepsilon K}{300}\left(\frac{Z_i}{6\pi\eta} F + \frac{300\,\varepsilon}{6\,DkT} \lambda^\circ{}_i w\right) \qquad (40)$$

இங்கு K-ன் மதிப்பைப் புகுத்தி, ε, k, N ஆகியவற்றின் மதிப்புகளையும் புகுத்திஞல் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக் கிறது.

$$\lambda_i = \lambda^\circ{}_i - \left[\frac{29.15\, Z_i}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{9.9 \times 10^5}{(DT)^{\frac{1}{2}}} \lambda^\circ{}_i w\right] \sqrt{C_+ Z^2_+ + C_- Z_-^2} \qquad (41)$$

C_+, C_- என்பன அயனிகளின் அடர்வை மோல்/லிட்டர் அலகில் குறிக்கின்றன. இவற்றை c- என்னும் சமான அளவு/லிட்டர்

அலகில் குறித்தால் இரு அயனிகளுக்கும் c சமமாகையால், $C = C_i Z_i$ ஆகிறது.

மேலும், மின்பகு பொருளின் சமான மின்கடத்துதிறன் அதனுடைய அயனிகளின் மின் கடத்துதிறனின் கூட்டுத்தொகை யாகையால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\lambda = \lambda_\circ - \left[\frac{29.15(Z_+ + Z_-)}{(DT)^{\frac{1}{2}}\,\eta} + \frac{9.9\times 10^5}{(DT)^{\frac{1}{2}}}\ \lambda_\circ w\right]\sqrt{c(Z_+ + Z_-)} \quad (42)$$

இரு ஓரிணைத்திறன் கொண்ட அயனிகளையுடைய மூலக் கூறில் Z_+, Z_- ஆகியவை ஒன்ருகையால் $w = 2 - \sqrt{2}$ என்ருகிறது. ஆகவே (43)ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\lambda = \lambda_\circ - \left[\frac{82.4}{(DT)} + \frac{8{\cdot}2\times 10^5}{(DT)^{\frac{1}{2}}}\ \lambda_\circ\right]\sqrt{c} \quad (43)$$

மோல்/லிட்டரும், சமான எடை/லிட்டரும் இங்குச் சமமாகிவிட்ட தால் c- பயன்படுத்தப்படுகிறது. 41, 42, 43, 44 ஆகிய நான்கு சமன்பாடுகளும் டிபை, ஹக்கல், ஆன்ஸகர் ஆகியவர்களின் மின் கடத்து திறன் சமன்பாட்டின் பல தோற்றங்களாகும். இச் சமன் பாடுகளில் மின்பகு பொருள் முற்றிலும் பிரிந்திருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. அயனிகளின் மின்விசைகள் ஒன்றே டொன்று ஊடுருவுவதால் அவற்றின் திசைவேகங்கள் குறை கின்றன. வேகம் குறைவதால் சுமாரான அடர்வு நிலைகளில் கரை சல்களின் சமான மின்கடத்துதிறன் குறைகிறது என்ற கருத்தை இச் சமன்பாடுகள் வற்புறுத்துகின்றன. சதுர அடைப்பில் கண்ட தொடர்கள் இவ் விசைகளிஞல் மின்கடத்துதிறன் குறைவதைக் குறிக்கின்றன. அடைப்பிலுள்ள முதல் தொடர் மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவையும், இரண்டாவது தொடர் சமச்சீரற்ற விளை வையும் குறிக்கின்றன. 43ஆவது சமன்பாட்டின்படி, குறிப்பிட்ட கரைப்பானுக்குக் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் அயனிகளின் இணை திறனும், கரைசலில் மின்பகு பொருளின் அடர்வும் கூடக்கூட அயனிகள் ஒன்றோடொன்று ஊடுருவுவதால் உண்டாகும் மின் விசையும் கூடும் என்பது வெளிப்படை.

41 முதல் 44 வரையுள்ள சமன்பாடுகளில் கண்ட C அல்லது c ஆகிய அடர்வுக் குறிகளைக் கவனிப்போம். K-என்னும் அளவைக் குறிக்கும் சமன்பாட்டில் C அல்லது c ஐக் கண்டோம். அயனி களின் உண்மையான அடர்வை இக் குறி சுட்டிக்காட்டியது. மின்

பகு பொருள் முற்றிலும் பிரிந்து நிற்கும்வரை இது அடர்வைக் குறிக்கும். ஆனல், அரைகுறைப் பிரிவு நிலைகளில், அயனிகளின் அடர்வை αC எனக் குறிக்கவேண்டும்.

டிபை, ஹக்கல், ஆன்ஸகர் சமன்பாட்டின் தகுதி

(Validity of Debye - Huckel - Onsagar Equation)

ஓரிணைத்திறனுள்ள இரு அயனிகளைக் கொண்ட மின்பகு பொருளுக்கு, ஆன்ஸகர் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டபடி சுருக்கி எழுதலாம்.

$$\lambda = \lambda_\circ - (A + B\lambda_\circ)\sqrt{c} \qquad (45)$$

இங்கு A, B என்பன கரைப்பானைப் பொறுத்தும் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்தும் நிற்கும் மாறிலிகள்.

அதாவது $A = \dfrac{82{\cdot}4}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta}$; $B = \dfrac{8{\cdot}2 \times 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}}$

ஆகும். கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் 25°C வெப்பநிலையில் சில கரைப்பான்களுக்கு A, B ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன.

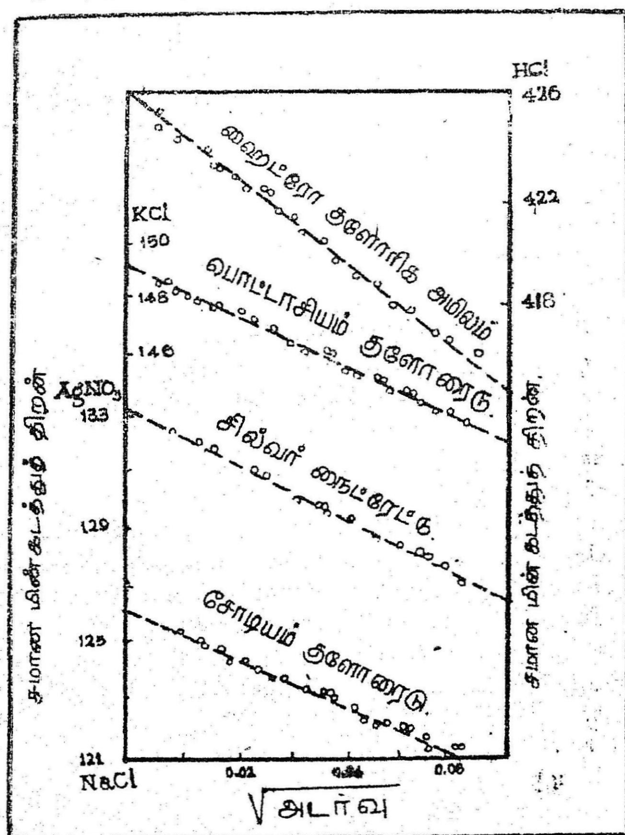
அட்டவணை

ஓரிணை-ஓரிணை மின்பகு பொருள்களின் ஆன்சகர் மாறிலிகளின் அளவுகள் (25°C-ல்)

கரைப்பான்	D	$\eta \times 10^3$	A	B
நீர்	78.5	8.95	60.20	0.229
மெதில் ஆல்கஹால்	31.5	5.45	156.1	0.923
எதில் ஆல்கஹால்	24.3	10.8	89.7	1.33
அசிடோன்	21.2	3.16	32.8	1.63
அசிடோ நைட்ரைல்	36.7	3.44	22.9	0.716
நைட்ரோ மீதேன்	37.0	6.27	125.1	0.708
நைட்ரோ பென்ஸீன்	34.8	18.3	44.2	0.776

(1) நீர்க்கரைசல்கள்

பொதுவாகக் காண்பதைப் போன்று, அடர்வின் வர்க்கமூலத்தின் ஒருபடிச் சார்பாக சமான மின்கடத்துதிறன் அமைந்திருப்பதாகக் காட்டினால் மட்டும் போதாது. வரைபடத்தில் நேர் கோட்டின் சாய்வு விகிதத்தின் (slope of the line) மதிப்பு $(A+B\ \lambda_o)$ ஆக அமையவேண்டும். இங்கு A, B ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் முன் காட்டிய பட்டியலில் உள்ளவையாகும். ஆன்ஸகர் சமன்பாடு என்பது மிக நீர்த்த நிலையிலுள்ள கரைசல்களுக்கு மட்டும் பொருந்துகின்ற ஒரு வரம்புக்குட்பட்ட தொடராகும். இதற்குக் காரணம் என்னவெனில், அயனி மண்டலத்தை நிர்ணயிக்கும் போது $1/K$-ன் மதிப்பை அடையக் கரைசலை நீர்த்த நிலையி



படம் 14
ஆன்சகர் சமன்பாட்டின் சோதனை

லுள்ளது எனவும் மின்னூட்டம் ஒரு புள்ளியில் அமைந்திருப்ப தெனவும் கொண்டதாகும். ஆன்ஸகர் சமன்பாட்டைச் சரிபார்ப் பதற்கு, குறைந்த அடர்த்தியுள்ள கரைசல்களின் மின்கடத்து திறனை நம்பகமான புள்ளிவிவரங்களிலிருந்து பெறவேண்டியது மிக முக்கியமாகும். இவ்வகைப் புள்ளிவிவரங்கள் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம், பொட்டாசியம் குளோரைடு, சில்வர் நைட் ரேட்டுப் போன்ற மின்பகு பொருள்களின் நீர்க்கரைசல்களுக்கு எளிதில் கிடைக்கின்றன. 25°C வெப்பநிலையில் இக் கரைசல் களுக்குச் செய்முறையில் கிடைத்த முடிவுகளை வரைபடம் (படம்14) காட்டுகிறது. இங்கு மின்கடத்து திறனும், அடர்த்தியின் வர்க்க மூலமும் ஆயங்களாக அமைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஆன்ஸகர் சமன்பாட்டிலிருந்து அறிமுறைப்படி எதிர்பார்க்கும் கோடுகளின் சாய்வு விகிதம் படத்தில் புள்ளிக் கோடுகளாகக் காட்டப் பட்டிருக்கிறது. பட்டியலில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் மதிப்புகள் A, B இரண்டிற்கும் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இச் சூழ்நிலைகளில் அளவிலா விளாவலில் சமான மின்கடத்து திறன் கணக்கிடப் பட்டிருக்கிறது. இப் படத்தைப் பார்த்தால், ஓரிணை திறனுள்ள இரு அயனிகளைக் கொண்ட மின்பகு பொருள் நீர்க்கரைசல்களுக்குச் சுமார் 2×10^{-3} சமானஎடை/லிட்டர் அடர்வு நிலையில், ஆன்ஸகர் சமன்பாடு உண்மையானது என்று தெரிகிறது.

சமச்சீரற்ற இணைதிறன்களைக் கொண்ட மின்பகு பொருள் களுக்கு அதாவது Z_+,Z_- ஆகியவை வெவ்வேறு மதிப்பைக் கொண் டிருந்தால் டிபை-ஹக்கல்-ஆன்சகர் சமன்பாட்டைச் சரிபார்ப்பது கடினம். ஏனெனில் 'w'-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடுவதற்கு, அள விலா விளாவலில் தனித்தனி அயனிகளின் வேகத்தைக் கணக்கிட வேண்டியிருக்கும். இதற்காக மின்பகு பொருளிலுள்ள அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களின் (transport number) மதிப்புகள் தெரிய வேண்டும். கால்சியம் குளோரைடு, லாந்தனம் குளோ ரைடு ஆகிய இரு மின்பகு பொருள்களுக்கும் நீர்க்கரைசலில் 25°C வெப்பநிலையில் வேண்டிய புள்ளிவிவரங்கள் கிடைக்கின்றன. இவ் விரண்டு உதாரணங்களிலும் சுமார் 4×10^{-5} சமான எடை/ லிட்டர்-அடர்வுநிலைவரை ஆன்சகர் சமன்பாட்டின் உதவிகொண்டு கிடைத்தவரை படக்கோட்டிற்கும், செய்முறைப் புள்ளிவிவரங் களைக் கொண்டு வரைந்த கோட்டிற்கும் நல்ல ஒற்றுமை இருப் பது தெரியவருகிறது. பொதுவாகப் பார்த்தால் மின்பகு பொருளி லுள்ள அயனிகளின் இணைதிறன் கூடக்கூட, ஆன்சகர் சமன்பாடு பொருந்தும் அடர்த்தியின் மதிப்புக் குறைகிறது.

பிழையற்றவை என்று சொல்ல முடியாத செய்முறை முடிவுகளிலிருந்து பல மின்பகு பொருள் நீர்க் கரைசல்களின் மின்கடத்து திறனைப் பயன்படுத்திக் கண்ட முடிவுகள் ஆன்சகர் சமன்பாட்டிற்கு நல்ல வகையில் ஒத்திருக்கின்றன. வரைபடக் கோடுகளின் சாய்வு விகிதங்களைக் (செய்முறை வழி கண்ட முடிவுகளையும், சமன்பாட்டுவழிக் கணக்கிட்ட முடிவுகளையும்) கீழ்க்கண்ட பட்டியல் காட்டுகிறது. இருவகை முடிவுகளுக்கும் கூடியவரை ஒற்றுமை இருப்பதைப் பார்க்கலாம். மிகவும் நீர்த்த கரைசல்களில் புள்ளி விவரங்கள் சரிவரக் கிடைக்காததால் ஒற்றுமை சிறிது பாதிக்கப்

அட்டவணை

நீர்க் கரைசல்களில் கண்டதும் கணக்கிட்டதுமான ஆன்சகர் சரிவுகளின் ஒப்பீடு

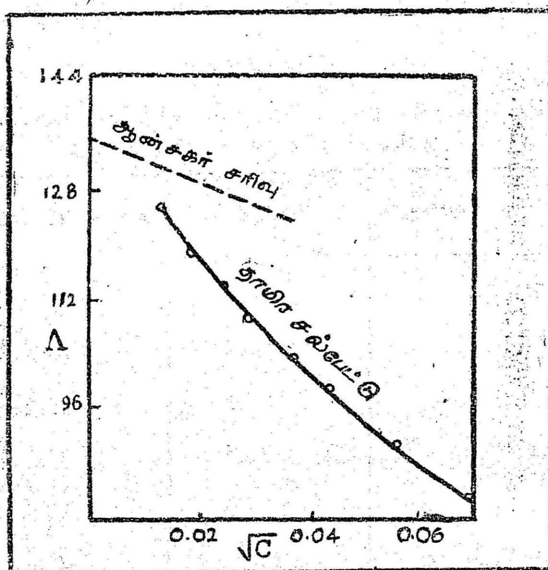
மின்பகு பொருள்	கண்ட சரிவு	கணக்கிட்ட சரிவு
LiCl	81.1	72.7
$NaNO_3$	82.4	74.3
KBr	87.9	80.2
KCNS	76.5	77.8
CsCl	76.0	80.5
$MgCl_2$	144.1	145.6
$Ba(NO_3)_2$	160.7	150.5
K_2SO_4	140.3	159.5

பட்டிருக்கிறது. முதலில் கண்ட புள்ளிவிவரங்கட்குச் சமீபகாலத்தில் கண்ட செய்முறைப் புள்ளிவிவரங்கள் பிழை குறைந்திருப்பதன் காரணமாகச் செய்முறை, அறிமுறை ஆகிய இருவகைகளில் கண்ட முடிவுகள் நன்கு ஒத்திருக்கின்றன.

பல மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்து திறனை 0°C முதல் 100°C வரையுள்ள வெப்பநிலைகளில் அளந்து அம் முடிவுகளைப் பயன்படுத்தும்போது ஆன்சகர் சமன்பாட்டின் உண்மை நன்கு தெரிகிறது. இவ்விரு வரம்பு வெப்பநிலைகளிலும் கிடைத்த முடிவு

களை ஆன்சகர் சமன்பாட்டில் புகுத்தினுல் நல்ல ஒற்றுமை கிடைக்கிறது. பொட்டாசியம் குளோரைடின் மின்கடத்துதிறன் 47.3-ல் இருந்து 313·4-ல் மாறினுலும், ஆன்சகர் சமன்பாடு நல்ல பொருத்தத்தைக் காட்டுகிறது.

மேலே காட்டிய முடிவுகளிலிருந்து ஒரிணை-ஒரிணை, மற்றும் ஒரிணை-ஈரிணை மின்பகு பொருள்களுக்கு ஆன்சகர் சமன்பாடு நல்ல முறையில் பொருந்துகிறது எனத் தெரிகிறது. ஆனுல், ஈரிணை-ஈரிணை



படம் 15
ஆன்சகர் சமன்பாட்டிலிருந்து விலகல்

மின்பகு பொருள்களுக்கு இச் சமன்பாடு பொருந்துவதில்லை. முதலாவதாக மின்கடத்து திறனையும், அடர்த்தியின் வர்க்க மூலத்தையும் ஆயங்களாகக் கொண்டு வரைந்த படத்திலுள்ள கோடு நேர்கோடாக இருப்பதில்லை; சற்றுக் குழிவாக இருக்கிறது.

மேலும், கணிசமான அடர்த்தியுள்ள கரைசலில் கண்ட சாய்வு விகிதம் அறிமுறை வழியில் கண்ட சாய்வு விகிதத்தைவிட மிகவும் அதிகமாக இருக்கிறது. மின்பகு பொருள் அரைகுறையாகப் பிரிந்து நிற்பதுதான் இதற்குக் காரணம் எனத் தெரிகிறது. மிக மிக நீர்த்த நிலைகளில் கிடைக்கும் சாய்வு விகிதம் அநேகமாக அறிமுறை வழிகண்ட சாய்வு விகிதத்துடன் நன்கு ஒத்திருப்பதைக் காணலாம்.

(2) நீரற்ற கரைசல்கள்

மீத்தைல் ஆல்கஹால் கரைசல்கள் பலவற்றில் செய்முறை, அறிமுறை இரண்டிற்கும் நல்ல ஒற்றுமை இருப்பது தெரிகிறது. கார உலோகக் குளோரைடுகளும், தயோ சயனேட்டுகளும் இப்படிச் செயல்படுகின்றன. நைட்ரேட்டுகள், டெட்ரா-அல்க்கைல், அமோனியம் உப்புகள், மற்றும் உயர்ந்த இணைதிறன் அயனிகளைக் கொண்ட உப்புகள் முதலியவற்றில் ஒற்றுமை குறைகிறது. ஊடகத்தின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்புக் குறையக் குறைய வேற்றுமை அதிகமாகிறது. ஹைட்ராக்சைல் உறுப்பு இல்லாத மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட ஊடகங்களில்தாம் இவ்வித வேற்றுமை அதிகமாகத் தென்படுகிறது. பொட்டாசியம் அயோடைடின் மின்கடத்துதிறனைப் பல கரைப்பான்களில் கரைத்து ஆயமாகக் கொண்ட வரைகோடுகளின் சாய்வு விகிதங்களைச் செய்முறை, அறிமுறை வழிகளில் கிடைத்த முடிவுகள் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

பொட்டாசியம் அயோடைடில் கண்டதும் கணக்கிட்டதுமான ஆன்சகர் சரிவுகளின் ஒப்பீடு

கரைப்பான்	D	ஆன்சகர் சரிவு	
		கண்டது	கணக்கிட்டது
நீர்	78.6	73	80
மெதில் ஆல்கஹால்	31.5	260	268
எதில் சயனோ அசிடேட்	27.7	115	63
எதில் ஆல்கஹால்	25.2	209	153
பென்சோ நைட்ரைல்	25.2	263	142
அசிடோன்	20.9	1000	638

இங்குக் கரைப்பானின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின், மதிப்பும் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. இதைவிடக் குறைந்த மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலிகளையுடைய கரைப்பான்களில் வேறு மின்பகு பொருள்களுக்கு, வேற்றுமை அதிகமாக இருப்பது தெரிகிறது. நீரில் முழுதும் பிரிந்து நிற்கும் எளிதில் மின்பகு பொருள்

கள் பல மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் அளவு குறைவாக வுள்ள பல கரைப்பான்களில் எளிதில் மின்பகாப் பொருள்களாகச் செயல்படுவதைப் பார்க்கலாம். ஆகவே, ஆன்சகர் சமன்பாட்டிலிருந்து மாறுபடுவதைக் கண்டு நாம் ஆச்சரியப்பட வேண்டியதில்லை.

ஆன்சகர் சமன்பாட்டிலிருந்து விலகல் (Deviations from Onsagar Equations)

ஆன்சகர் சமன்பாட்டிலிருந்து இரண்டு முக்கிய விலகல்களைக் காணலாம். முதலாவதாக, சில உப்புகள் நீர்க்கரைசல்களில் கணிசமாக உயர்ந்த அடர்த்தி நிலையில் மின்கடத்து திறனின் மதிப்பை அதிகமாகப் பெற்றிருக்கின்றன. ஆயினும், மிகக்குறைந்த அடர்வு நிலைகளில் இவற்றின் மதிப்பு அறிமுறை விதிகட்குட்பட்டுக் காணப்படுகின்றன. இந்த முடிவைப் புள்ளிக் கோடிட்ட படத்தில் காணலாம். ஆன்சகர் சமன்பாட்டை அடையச் சில தோராயமான புள்ளிவிவரங்களைப் பயன்படுத்தியதால் இம்மாதிரியான வேறுபாடுகள் தோன்றியிருக்கலாம். இதை முன்பே விளக்கி இருக்கிறோம். அதாவது அயனியை நீர்த்தநிலைக் கரைசல்களில் புள்ளியாகக் கொள்வது ஒரு தோராயமான முடிவாகும். மேற் சொன்ன தோராயமான முடிவுகளைச் சரிசெய்வதற்கு c மற்றும் log c-ஆகியவற்றில் அனுபவ சாத்தியமான சில திருத்தங்கள் செய்யப்பட்டிருக்கின்றன. 45ஆவது சமன்பாட்டிற்குத் தீர்வு கண்டால், ஓரிணை - ஓரிணை மின்பகு பொருளுக்கு $\wedge_{\circ}$-ன் மதிப்புக் கீழ்க்கண்டபடி கிடைக்கிறது.

$$\wedge_{\circ} = \frac{\lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} \qquad (46)$$

ஷெட் லௌஸ்கி (Shed Lowsky) என்பவர் கொடுத்த திருத்தத்துடன் ஆன்சகர் கொள்கைப்படி கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\lambda_{\circ} = \frac{\lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} - C_c - D_c \log c + EC^2 \qquad (47)$$

இங்கு C, D, E என்பன அனுபவபூர்வமான மாறிலிகள். சில வேளைகளில் D, E ஆகியவை மிகச் சிறியனவாயுள்ளதால் 47ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\lambda_{\circ} = \frac{\lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{\;}} - C_c \qquad (48)$$

பொதுவாக, பல மின்பகு பொருள்களுக்குக் கனிசமான அடர்த்தியுள்ள கரைசல்களில், 47 ஆவது சமன்பாடு திருப்திகரமாகப் பொருந்துகிறது. C-ன் மதிப்புச் சிறிதாயிருக்கும்போது, அதாவது மிகவும் நீர்த்த நிலையில் இச் சமன்பாடு, ஆன்சகர் சமன்பாடாக மாறிவிடுகிறது. 47 ஆவது சமன்பாட்டில் logc உள்ள தொடர் மிகச் சிறிதாயிருப்பின் அதை ஒதுக்கிவிடலாம். உண்மையிலேயே logc சிறிதாகத்தான் இருக்கும். அப்படியானல் 47 ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட அடுக்குத் தொடராக (power series) எழுதலாம்.

$$\lambda = \lambda_0 - A' c^{1/2} + B' c - C' c^{3/2} + D' c^2 - E' c^{5/2} \tag{49}$$

இங்கு A', B', C', D', E' என்பன கொடுக்கப்பட்ட கரைப்பானுக்கும், கரைபொருளுக்கும் பொருத்தமான மாறிலிகளாகும்.

பல மின்பகு பொருள்களுக்குச் சமான மின்கடத்து திறனுக்கும், அடர்த்தியின் வர்க்கமூலத்திற்கும் வரைந்த வரைகோடு நேராக அல்லது சற்றுக் குழிவாக இருக்கின்றன. ஆனல், செய்முறையில் கிடைத்த சாய்வு விகிதம் அறிமுறையில் எதிர்பார்ப்பதைவிட மதிப்பில் அதிகமாயிருக்கிறது. இது இரண்டாவது விலகல் ஆகும். இங்கு, எதிர்பார்த்ததைவிட மின்கடத்து திறன் குறைந்திருக்கிறது. முன்பு கூறியதுபோல இதற்குக் காரணம் மின்பகு பொருள் அரைகுறையாகப் பிரிந்து நிற்பதுதான். இதனல் மின்னூற்றலைச் சுமந்து செல்லும் அயனிகளின் எண்ணிக்கையின் கூட்டுத்தொகை, கணக்குப்படி கிடைக்கும் தொகையைவிடக் குறைவாகும். முன்பு 42 ஆவது சமன்பாட்டில் மின்பகு பொருள்கள் முழுமையும் பிரிந்து நிற்பதாக அனுமானித்துக் கொண்டோம். ஆனல், பிரிகை வீதத்தையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டால் 42 ஆவது சமன்பாடும் மற்ற எல்லா ஆன்சகர் சமன்பாடுகளும் $1/\alpha$ என்னும் தொடரை உள்ளடக்கி இருக்க வேண்டும். மேலும், அடர்த்தியைக் குறைக்கும் தொடர் உண்மையில் αc -ஆக இருக்க வேண்டும். ஆகவே, 45 ஆவது சமன்பாட்டின் பிழையற்ற வடிவம் ஒரிணை - ஒரிணை மின்பகு பொருளுக்குக் கீழ்க்கண்டபடிதான் அமையும். இங்கு அரைகுறைப் பிரிகைக்கு வகைசெய்யப்பட்டிருக்கிறது.

$$\lambda = \alpha \left[\lambda_0 - (A + B \lambda_0) \sqrt{\alpha c} \right] \tag{50}$$

சில வேளைகளில் இதைக் குறுக்கிக் கீழ்க்கண்ட வடிவிலும் எழுதலாம்.

$$\lambda = \alpha \lambda' \qquad (51)$$

$$\text{இங்கு } \lambda' \equiv \lambda_{\circ} - (A + B \lambda_{\circ}) \sqrt{\alpha c} \qquad (52)$$

λ' என்பது ஒரு சமான எடை அளவு தனி அயனிகளின் மின் கடத்து திறனாகும். இங்குக் கரைசலின் அடர்த்தி αc சமான எடை/லிட்டர் ஆகும். அதாவது கரைசலின் உண்மையான அயனி அடர்த்தியாகும்.

50 ஆவது சமன்பாட்டிலிருந்து, அடர்த்தியைப் பொறுத்துப் பிரிகைவீதம் மாறுவதால், λ-வையும் $\sqrt{c}$ ஐயும் வைத்து வரைந்த கோடு நேர்கோடாக இருக்குமென்று சொல்ல முடியாது. ஆனால், α-ன் மதிப்பு ஒன்றைவிடக் குறைவாகையால், செய்முறையில் கண்ட சமான மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு ஆன்சகர் சமன் பாட்டை வைத்துக் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பைக் காட்டிலும் கணிச மான அளவு குறைந்திருக்கும். குறைந்த மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியைக் கொண்ட கரைப்பான்களில் அதிகமான இணைதிறன் களைக் கொண்ட உப்புகள் இரண்டாவது வகை விலகலைக் கொடுக் கின்றன. இதைக் கரைபொருள் அரைகுறையாகப் பிரிகை புரிந் திருக்கிறது எனச் சொல்லி விளக்கிவிடலாம். 51 ஆவது சமன் பாட்டின்படி, α-ன் மதிப்பு $\frac{\lambda}{\lambda'}$, ஆகிறது. அர்ரீனியஸ் கூறியபடி $\frac{\lambda}{\lambda_{\circ}}$ அன்று. 52 ஆவது சமன்பாட்டின்படி எல்லா மின்பகு பொருள்களுக்கும் குறிப்பாக எளிதில் மின்பகு பொருள்களுக்கு λ'-ன் மதிப்பு $\lambda_{\circ}$-ன் மதிப்பைவிடக் குறைவு. எனவே, உண்மை யான பிரிகை வீதமான $\frac{\lambda}{\lambda'}$ -ன் மதிப்பு ஒன்றுக்கு அநேகமாகச் சமமாயிருக்கும். ஆனால், அப்படிச் சமமாயிருக்குமென்று நம்பி வந்த $\frac{\lambda}{\lambda_{\circ}}$ -ன் மதிப்புக் குறைவாயிருக்கும். எளிதில் மின்பகாப் பொருளுக்குப் பிரிகை வீதம் குறைவாயிருப்பதால், αc-ன் மதிப்பும் குறைவாகத்தான் இருக்கும். λ' இதற்கும் $\lambda_{\circ}$ இதற்கும் அதிக மாறுபாடு இல்லாததால் பிரிகை வீதமும் மின்கடத்து திறன் விகிதமும் அநேகமாகச் சமமாயிருக்கும். இவ் வழியில் கண்ட பிரிகை வீதத்தின் மதிப்பு மிகவும் சிறிதாகையால், வேறுபாடு அதிகமாக இராது. ஆனால், மின்பகு பொருள் அதிகமாகப் பிரிகை புரியும் பாது வேறுபாடும் அதிகமாக இருக்கும்.

பல சாதாரணமான மின்பகு பொருள்களில் மேலே சொன்னபடி ஆன்சகர் சமன்பாட்டிலிருந்து விலகல் கணிசமான அடர்வு நிலைகளில்கூட ஏற்படுவதில்லை. நீர் மற்றும் மீத்தைல் ஆல்கஹால் போன்ற கரைப்பான்களில் கார உலோக ஹேலைடுகள் இவ்வாறு செயல்படுகின்றனவாகையால், எல்லா அடர்வுநிலைகளிலும் இவ்வுப்புகள் முழுமையாக அல்லது அநேகமாக முழுமையாகப் பிரிந்து நிற்கின்றன என்று கொள்ளலாம். ஆனால், கணிசமான அடர்வு நிலைகளில் பிரிகை வீதம் ஒன்றிலிருந்து குறைவுபடுகிறது. ஆயினும் அதே அடர்வு நிலையில் அதன் மதிப்பு, மின்கடத்து திறன் விகிதத்தின் மதிப்பைக் காட்டிலும் மிக அதிகமாயுள்ளது என்பதைக் கவனிக்க வேண்டும்.

பிரிகை வீதத்தின் முக்கியத்துவம் (Significance of degree of dissociation)

குறிப்பிட்ட அடர்வு நிலையில் கரைபொருளின் மொத்த அளவில் மின்னூற்றலைச் சுமந்து செல்லக்கூடிய பின்ன அளவுக்கு α என்று குறிக்கப்படும் பிரிகைவீதம் (Degree of dissociation) என்று பெயர். ஒன்றிலிருந்து இதன் மதிப்பு மாறுபடுவதற்கு இரண்டு காரணங்கள் உண்டு. ஆயினும், மின்கடத்து திறனைப் பொறுத்தவரை இவ் விரண்டையும் ஒன்றிலிருந்து ஒன்றைப் பிரித்துக் காண முடியாது. பல உப்புகள் திடநிலையில்கூட அயனிகளாக அமைந்திருக்கின்றன என்று நம்பப்பட்டாலும், அதாவது அவை முற்றிலும் பிரிகை புரிந்த நிலையில் உள்ளன என்று கொண்டாலும் அயனிகள் தன்னிச்சையாக அங்குமிங்கும் நகரக்கூடிய நிலையில் அமைந்திருக்க வேண்டிய கட்டாயமில்லை. நிலைமின்னூற்றலின் காரணமாக எதிர்எதிரான குறிகளையுடைய அயனிகள் குறிப்பிட்ட விகிதச் சம அளவு (certain proportion) அயனி ஜோடிகளாக (ion pairs) மாறலாம். கரைசலிலுள்ள அயனிகள் ஒன்றோடொன்று கூடிப் பிரிவதால் எந்த ஓர் அயனி ஜோடிக்கும் நிலைத்திருக்கும் தன்மை கிடையாது. ஆயினும், பொதுவாகப் பார்க்கும்போது எப்போதும் சில அயனிகள் மின்னூற்றலைச் சுமந்துசெல்லும் தன்மையற்று இருப்பதைக் காணலாம். இவ்வாறான நிலையில் மின்பகு பொருள்கள் முழுமையாக அயனிகளாக மாறி இருக்கலாம். ஆனால், முழுவதும் பிரிகை புரிந்திருப்பதாகக் கொள்ள முடியாது. மிக மிக நீர்த்த நிலையில், அதாவது ஆன்சகர் சமன்பாடு பொருந்தும் நிலையில், கரைபொருள் முழுவதும அயனிகளாகப் பிரிகை புரிந்திருப்பதாகக் கொள்ளலாம். அரைகுறையாகப் பிரிகை புரிந்து நிற்பதற்கு மேலே சொன்ன காரணத்தைத் தவிர எளிதில் மின்பகா அமிலங்கள், இடைநிலைத் தனிமங்களின் உப்புகள் ஆகியவை உண்மையிலேயே அரைகுறையாகப் பிரிந்து

நிற்கின்றன. இப் பொருள்கள் ஓரளவுக்கு அயனிகளாக்கப்படாத மூலக்கூறுகளாகவே நிற்கின்றன. எளிதில் மின்பகா அமிலமான அசெட்டிக் அமிலம் இதற்கு ஒரு சரியான எடுத்துக்காட்டாகும். அயனி ஜோடிகளும் இருக்கலாம் என்பதைத் தவிரக் கரைசலில் அயனியாகாத சகப்பிணைப்பு மூலக்கூறுகளும் உள்ளன எனத் தெரிகிறது. இதற்கு மாறாகச் சோடியம் குளோரைடு மற்றும் அதைப் போன்ற உப்புகளின் கரைசல்களில் அயனியாகாத சகப்பிணைப்பு மூலக்கூறுகள் கிடையா. ஆனால், இக் கரைசல்களில் நிலைமின் ஆற்றல் காரணமாக அயனி ஜோடிகள் பல இருக்கலாம்.

பிரிகை வீதம் என்றால் மின்னாற்றலைச் சுமந்து செல்லக்கூடிய தன்மை படைத்த தனித்த அயனிகள் மொத்த மின்பகு பொருள்களில் எந்தப் பின்னத்தில் இருக்கிறதோ அதைக் குறிக்கும். இது போக மீதியுள்ள மின்பகு பொருள் அயனியாக்கப்படாத அளவையும், பிரிகை புரியாத அளவையும் குறிக்கும். சாதாரணமாக, இவ்விரண்டுவகைப் பொருள்களும் மின்னாற்றலைச் சுமந்து செல்லும் ஆற்றலற்றவையாகும். ஆகவே, மின்கடத்து திறனைக் கொண்டு இரண்டுவகைப் பொருள்களுக்கும் வேற்றுமை காணமுடியாது.

செய்முறையில் கண்ட புள்ளிவிவரங்களை ஊன்றி ஆராயும் பொழுது, ஆன்சகர் சமன்பாட்டிலிருந்து விலகல் உண்டாவதற்குக் கரைபொருள் அரைகுறையாகப் பிரிந்து நிற்பதுதான் காரணம் என்று தெரிகிறது. மேலும், அயனிகளின் பருமன் சிறிதாயிருந்தாலும் அவற்றின் இணைதிறன் பெரிதாயிருந்தாலும் ஊடகத்தின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்புக் குறைந்திருந்தாலும் இவ் விலகல் எளிதில் நிகழ்கிறது எனத் தெரிகிறது. மேலெழுந்தவாரியாகப் பார்க்கும்பொழுது இப் பொதுவான முடிவு அயனிகளின் பருமனைப் பொறுத்தவரை கார உலோக உப்புகளுக்குப் பொருந்துவதில்லை எனத் தெரிகிறது. ஏனெனில், ஆன்சகர் சமன்பாட்டிலிருந்து விலகுவது இவ் வுலோகங்களின் அணு எடை எண் கூடும்போது அதிகமாகிறது. அயனிகள் நீரேற்றப்படுவதால் (effect of hydration) அணு எடை எண் அதிகரிக்கும்போது, கரைசலில் அயனியின் உண்மையாகச் செயல்படும் பருமன் (effective size) குறைகிறது. ஆகவே, உப்பின் உண்மையான பிரிகை வீதத்தை நிர்ணயிப்பது அதனுடன் தொடர்புகொண்டுள்ள கரைப்பான் மூலக்கூறுகளுடன் கூடிய அயனியின் ஆரமே ஒழியத் தனித்துவிடப்பட்ட அயனியின் பருமன் அன்று.

அயனி இணைக்கைத் தத்துவப்படி (Ion Association Concept), அயனியின் அளவில் சிறிய பருமன், அளவில் பெரிய இணைதிறன்,

ஊடகத்தின் சிறிய மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி ஆகிய காரணிகள் (factors) தாம் அயனி ஜோடிகள் உருவாவதற்கு ஏற்ற சூழ்நிலைகளாகும். ஆகவே, நிலைமின்னுற்றலின் காரணமாக அயனிகள் ஜோடி சேர்வதால் அரைகுறையாகப் பிரிகை புரிவதை விளக்கலாம் எனச் செய்முறையில் கண்ட முடிவுகளாகும். இக் கருத்தை பேரம் (Bjerrum) என்ற விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். இக் கருத்தின்படி, மிக மிக நீர்த்த நிலையில்தான் உயர்ந்த இணைதிறன்களைக் கொண்ட அயனிகள், குறைந்த மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியுள்ள கரைப்பான்களில் ஒன்றோடொன்று இணைவது வெகுவாகக் குறைகிறது எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, இச் சூழ்நிலையில்தான் பிரிகை வீதமும் ஒன்றுகிறது. சாதாரண ஆன்சகர் சமன்பாடு மிகச்சிறிய அடர்வு நிலையில்தான் பொருந்தும் என்பது இதிலிருந்து தெளிவாகிறது. இச் சூழ்நிலையில் கிடைக்கும் செய்முறை முடிவுகள் சமன்பாட்டைச் சோதித்துப் பார்ப்பதற்கு ஏற்ற பிழையற்ற புள்ளிவிவரங்கள் எனக் கொள்ள முடியாது.

பிரிகை வீதத்தை அளந்தறிதல் (Determination of degree of dissociation)

52 ஆவது சமன்பாட்டில் கொடுத்திருக்கின்றபடி λ'-ன் மதிப்பைக் குறித்த அடர்வுநிலையில் அளந்தால்தான் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிட முடியும். சோதனைக்கு எடுத்திருக்கும் கரைசலில் உள்ள அயனியின் அடர்வு எந்த அளவு உள்ளதோ அந்த அளவுள்ள கரைசலில் கரைபொருள் முற்றிலும் பிரிகை புரிந்திருப்பின் அதனால் உண்டாகும் சமான மின்கடத்து திறன்தான் λ' என்பது என்று முன்பே கண்டோம். λ'ஐ வரையறுக்க α-ன் மதிப்புத் தேவைப்படுகிறது. ஆனால் λ'-ன் மதிப்புத் தெரிந்தால் தான் α-வைக் கணக்கிட முடியும். ஆகையால், λ'-ன் மதிப்பை அடைவதற்குப் பல கணியங்களைத் (quantities) தோராயமாக எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். இரண்டு முறைகளை இங்கு விவரிப்போம்.

கொல்ராஷின் விதி (Kohlrauch's Law of Independant migration of ions) கணிசமான அடர்வுள்ள கரைசலுக்கும், அளவிலா விளாவலுக்கும் பொருந்துவதாகக் கொள்வோம். உண்மையில் இவ் விதி எல்லாச் சூழ்நிலைகளிலும் பொருந்துகிறது. ஆகையால், MA என்னும் மின்பகு பொருளின் சமான மின்கடத்துதிறனைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$\lambda_{MA} = \lambda_{MCl} + \lambda_{NaA} - \lambda_{NaCl} \qquad (53)$$

இங்குக் காட்டப்பட்டிருக்கும் சமான மின்கடத்து திறன்கள் எல்லாம் ஒரே அயனி அடர்வு நிலையில் உள்ள மதிப்பைக் கொடுக்கின்றன. MCl, NaA, NaCl ஆகியவை எளிதில் மின்பகு பொருள்களானதால் அவை முற்றிலும் பிரிகை புரிந்த நிலையில் உள்ளவை எனக் கொள்ளலாம். ஆனால், கரைசல் அதிக அடர்வு உள்ளதாயிருக்கக் கூடாது என்ற நிபந்தனையுள்ளது. ஆகவே, 53 ஆவது சமன்பாட்டில் காட்டப்பட்டிருக்கும் ஒவ்வொரு சமான மின் கடத்துதிறனின் மதிப்பும் ஒரே அளவான அடர்வுள்ள கரைசல்களைக் கொண்டு அளந்தறிந்தவை எனத் தெரிகிறது. MA என்பது ஓரிணை-ஓரிணை கொண்ட எளிதில் மின்பகாப் பொருளானாலும், அல்லது இடைநிலையிலுள்ள பொருளானாலும் 53 ஆவது சமன்பாட்டின் வழியாகக் கண்ட λ_{MA} -ன் மதிப்பு, λ'_{MA} -ன் மதிப்புக்குச் சமமாயிருக்கும். இங்குக் கரைசலின் அயனி அடர்வு αc என்று கொள்ளவேண்டும். α என்பது MA -ன் பிரிகை வீதம், c என்பது கரைபொருளின் மொத்த அடர்வான c மோல்/லிட்டர் ஆகும்.

மூன்று எளிதில் மின்பகு பொருள்களின் சமான மின்கடத்து திறன்களையும் அடுக்குத் தொடராகக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\lambda = \lambda_{\circ} - A' c^{1/2} + B'c - C'c^{3/2} + \ldots \qquad (54)$$

இங்கு c என்பது என்பது உண்மையான அயனி அடர்வாகும். ஆனால், இங்கு இச் சூழ்நிலையில் கணக்குப்படியுள்ள (stoichiometric) அடர்வுக்குச் சமமாகிறது. λ_{MCl}, λ_{NaA}, மற்றும் λ_{NaCl} ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை இவ்வகையான அடுக்குத் தொடராக எழுதி ஒன்றுசேர்த்து λ'_{MA} -ன் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் எழுதலாம்.

$$\lambda_{MA}' = \lambda_{\circ\, MA} + A''(\alpha c)^{3/2} + B''(\alpha c) - C''(\alpha c)^{3/2} + \ldots \qquad (55)$$

இங்கு 'c' என்னும் அளவை MA என்னும் மின்பகு பொருளின் உண்மையான அயனி அடர்வைக் குறிக்கும் 'αc' என்னும் அளவால் குறிக்கப்பட்டிருக்கிறது. $\lambda_{\circ\, MA}$ -ன் மதிப்புத் தெரியுமாதலாலும், A'', B'', C'' ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை MCl, NaA, மற்றும் NaCl ஆகியவற்றின் A', B', C' -ன் மதிப்புகளிலிருந்து கணக்கிட்டுவிடலா மாதலாலும், λ'_{MA} -ன் மதிப்பை α-ன் மதிப்புத் தெரிந்தால் கணக்கிட்டுவிடலாம். முதலில் MA என்னும் மின்பகு பொருளினுடைய 'α' -ன் தோராயமான மதிப்பை λ -விருந்து கணக்கிட வேண்டும். இவ்வகையில் λ'_{MA} -ன்

உத்தேசமான மதிப்பை 55 ஆவது சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிட வேண்டும். இப்பொழுது 'α' -ன் மதிப்பை λ_{MA} -விருந்து கணக்கிட்டுவிடலாம். இவ்வகையாக λ'_{MA} -ன் மதிப்பு மாருத வரை பலமுறை கணக்கிட்டால் 'α' -ன் சரியான மதிப்பைக் கணக்கிட்டுவிடலாம். இம் முறையை, அசெட்டிக் அமிலத்தை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு விளக்குவோம். ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம், சோடியம் அசெட்டேட்டு, சோடியம் குளோரைடு ஆகியவற்றை முறையே MCl, NaA, NaCl எனக்கொண்டு அவற்றின் மின்கடத்துதிறனைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் 54 ஆவது சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி எழுதுவோம்.

$$\lambda_{(HCl)} = 426.16 - 156.62\sqrt{c} + 169.0\,c\,(1 - 0.2273\sqrt{c})$$

$$\lambda_{(CH_3COONA)} = 91.00 - 80.46\sqrt{c} + 90.0\,c\,(1 - 0.2273\sqrt{c})$$

$$\lambda_{(NaCl)} = 126.45 - 88.52\sqrt{c} + 95.8\,c\,(1 - 0.2273\sqrt{c})$$

$$\therefore \lambda'_{(CH_3COOH)} = 390.7 - 148.56\sqrt{\alpha c} + 163.2\,\alpha c(1 - 0.2273\sqrt{\alpha c})$$

லிட்டருக்கு 1.0283×10^{-3} சமான எடை அளவுள்ள அடர்வு நிலையில், அசெட்டிக் அமிலத்திற்குச் சோதனைவழிக் கண்ட சமான மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு 48·15 ஓம்கள்$^{-1}$ செ.மீ.^{2} ஆகும். மேலும், λ_o-ன் மதிப்பு 390·7 ஓம்கள்$^{-1}$ செ.மீ.^{2} என எடுத்துக் கொண்டால் முதல் தோராயமாக, α-ன் மதிப்பு $\frac{48.15}{390.7}$. அதாவது, 0·1232 ஆகிறது. இம் மதிப்பை λ' (CH_3COOH) -ன் மதிப்பில் புகுத்தினுல் அதன் மதிப்பு 389·05 எனக் கிடைக்கிறது. இரண்டாவது தோராயமாக 'α' -ன் மதிப்பை $\frac{48.15}{389.05}$ அதாவது 0·1238 எனக் கொள்வோம். இம் முறையில் கணக்கைப் பலமுறை பார்த்தாலும் λ'-ன் மதிப்பு மாறவில்லையாதலால், எடுத்துக் கொண்டிருக்கும் அடர்வு அசெட்டிக் அமிலத்தின் சரியான பிரிகை விகிதம் 0·1238 எனத் தெரிகிறது. இம் முடிவிற்கும் மின்கடத்து திறன் விகிதத்தில் கிடைத்த 0.1232 என்ற முடிவிற்கும் அதிக வேற்றுமை இல்லை. ஆனுல், எளிதில் மின்பகு பொருள்களுக்கு இவ் விரண்டு மதிப்புகளுக்கும் வேற்றுமை அதிகமாயிருக்கும்.

54 ஆவது சமன்பாட்டில் புகுத்துவதற்குத் தேவையான புள்ளி விவரங்கள் கிடைக்காவிடில் மேலே சொன்ன கணக்கு முறையைக் கீழ்க்கண்டவாறு செய்யலாம். முதல் தோராயமாக 'α'-ன் மதிப்பை, மின்கடத்துதிறன் விகிதமாக எடுத்துக்கொண்டு,

அயனி அடர்வை அதாவது α-ஐக் கணக்கிடலாம். மின்கடத்து திறன் புள்ளிவிவரங்களைக் கொண்டு வரைந்த படத்தில் இடைச் செருகல் (interpolation) வழியாக MCl, NaA மற்றும் NaCl ஆகியவற்றின் சமான மின்கடத்து திறன்களின் மதிப்புகளை மேலே சொன்ன அடர்வுநிலையில் கண்டறிய வேண்டும். இந்த அடர்வுகள்தாம் அயனிகளின் அடர்வுநிலையும் ஆகும். இம் முடிவுகளிலிருந்து $\lambda'_{(MA)}$-ன் உத்தேசமான மதிப்பைக் கண்டறியலாம். இம் முடிவிலிருந்து α-ன் சரியான மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். மேலும் $\lambda'_{(MA)}$-ன் மதிப்பை மீண்டும் கணக்கிட வேண்டும். இம் முறையை $\lambda'_{(MA)}$-ன் மதிப்பு மாறுதவரை பல தடவை திரும்பத் திரும்பச் செய்ய வேண்டும். முடிவாகக் கிடைத்த மதிப்பைக் கொண்டு 'α'-ன் மிகச் சரியான மதிப்பைக் கணக்கிட வேண்டும். இம் முறை முன்னால் சொன்ன முறைக்கு எல்லா வகையிலும் ஒத்திருக்கிறது. இரண்டு முறைகளுக்குமுள்ள ஒரே வேற்றுமையாவது: ஒரு முறையில் $\lambda'_{(MA)}$-ன் மதிப்பை வரைபடத்தில் இடைச்செருகல் மூலம் கண்டோம். மற்றொன்றைப் பகுப்புமுறையில் (analytical) கண்டோம்.

பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிட மேலே சொன்ன முறையில் அயனிகளின் மின்னாற்றல் ஒன்றோடொன்று ஊடுருவுவதால் அவற்றின் வேகம் மாறுவதற்கு நாம் செய்யும் திருத்தம், சோதனைகள் வழியாகக் கண்ட மின்கடத்து திறனைப் பயன் படுத்தி அனுபவபூர்வமாகக் கண்ட திருத்தமாகும். இதற்கு வேண்டிய திருத்தத்தை, ஆன்சகர் சமன்பாட்டைப் பயன் படுத்தியும் செய்யலாம்.

'α'-ன் மதிப்பு $\frac{\lambda}{\lambda'}$ ஆகையால், 52 ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\lambda' = \lambda_{\circ} - k\sqrt{\frac{\lambda c}{\lambda'}} \qquad (56)$$

k-ன் மதிப்பு $A+B\lambda_{\circ}$, கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் கரைபொருளுக்குக் குறிப்பிட்ட கரைப்பானில், குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் k-ஒரு மாறிலியாகும். பொதுவாக, மின்பகு பொருளின் $\lambda_{\circ}$-ன் மதிப்பை அளவிலா விளாவலில் அயனி மின்கடத்து திறன் வழியாக அல்லது மற்ற மின்கடத்து திறன் புள்ளிவிவரங்களிலிருந்து அடையலாம். ஆகவே, இதன் மதிப்பு நமக்குத் தெரிந்தது என்று கொள்ளலாம். முதல் தோராயமாக $\sqrt{\frac{\lambda c}{\lambda'}}$ என்னும் தொடரில்

உள்ள λ'-ன் மதிப்பும் $\lambda_{\circ}$-ன் மதிப்பும் சமம் என்று கொள்ளலாம். இப்படிச் செய்வதால், பிரிகை வீதத்தை மின்கடத்து திறன் விகிதத்துக்குச் சமம் எனக் கொண்டுள்ளோம். 'c' அளவு அடர்வுள்ள கரைசலில் சோதனைவழிக் கண்ட சமான மின்கடத்து திறன் λ-வைப் பயன்படுத்தி 47 ஆவது சமன்பாட்டின் மூலம் λ'-ன் உத்தேசமான மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இவ் வழியில் கிடைத்த λ'-ன் மதிப்பை, வர்க்கமூலக் குறியின்கீழ்ப் புகுத்தி, 'α'-ன் மேலும் சரியான மதிப்பைக் கணக்கிட்டுத் திரும்பவும் 56 ஆவது சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, λ'-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். λ'-ன் மதிப்பில் மாற்றமில்லாதவரை திரும்பத் திரும்ப இம் முறையைக் கையாளவேண்டும். இவ்வாறு கிடைத்த λ'-ன் மதிப்பைக்கொண்டு 'α'-ன் சரியான மதிப்பை அடையலாம்.

மின்கடத்து திறன் விகிதமும் ஆன்சகர் சமன்பாடும்

50 ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\circ}} = \alpha \left[1 - \left(\frac{A}{\lambda_{\circ}} + B \right) \sqrt{\alpha c} \right] \tag{57}$$

இங்கு $\frac{\lambda}{\lambda_{\circ}}$-ன் மதிப்புக் கரைசலின் அடர்வு உயரும் பொழுது சீராகக் குறையும். எளிதில் மின்பகாப் பொருளுக்கு வெப்பநிலை உயரும்பொழுது பிரிகை வீதம் குறைகிறது. ஏனெனில், இவ்வகைப் பொருள்களுக்கு, அயனிகளாகும் வெப்பம் (heat of ionisation) நேர்க்கணியம் (positive quantity) ஆகும். 56 ஆவது சமன்பாட்டின்படி வெப்பநிலை உயரும்போது மின்கடத்து திறன் விகிதம் குறையும் எனத் தோன்றுகிறது. எளிதில் மின்பகு பொருள்களுக்கு, α-ன் மதிப்பு அநேகமாக ஒன்றுதலால், 57 ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\circ}} = 1 - \left(\frac{A}{\lambda_{\circ}} + B \right) \sqrt{c} \tag{58}$$

வெப்பநிலை மாற்றத்தால் மின்கடத்து திறனில் ஏற்படும் மாற்றத்தை அடைப்பிலுள்ள தொடர் அதாவது $\left(\frac{A}{\lambda_{\circ}} + B \right)$ கொடுக்கிறது. இத் தொடரின் மதிப்பு, வெப்பநிலை உயரும் போது உயருகிறது. நீர், கரைப்பானாகவுள்ள கரைசல்களில்

இம் முடிவு நன்முக வெளிப்படுவதைக் கீழ்க்கண்ட அட்டவணை காட்டுகிறது. இங்குப் பொட்டாசியம் குளோரைடும், டெட்ரா மீத்தைல் அமோனியம் பிக்ரேட்டும் கரைபொருள்களாகச் செயல் படுகின்றன; மின்கடத்து திறன் விகிதம் வெப்பநிலை உயரும்

அட்டவணை

மின்கடத்து திறன்மேல் வெப்பநிலையின் ஆதிக்கம்

வெப்ப நிலை	பொட்டா சியம்	குளோ ரைடு	டெட்ரா எதில்	அம்மோனியம் பிக்ரேட்டு
	Λ_0	$\frac{A}{\Lambda_0}+B$	Λ_0	$\frac{A}{\Lambda_0}+B$
0°	81.8	0.54	31.2	1.16
18°	129.8	0.61	53.2	1.17
100°	406.0	0.77	196.5	1.30

போது குறையும் என்று தெளிவாகிறது. இதே முடிவு சோதனை வழியாகவும் கிடைக்கிறது என முன்பே கண்டோம். 57 ஆவது சமன்பாட்டின்படி கரைசலின் அடர்வு உயரஉயர வெப்பநிலை கூடும்பொழுது, மின்கடத்துதிறன் மேலும் மேலும் குறைகிறது. சோதனை வழியாகவும் இதே முடிவு கிடைத்துள்ளது. இங்கு $\left(\frac{A}{\lambda_0}\right)+B$ என்னும் தொடர் $\frac{(A+B\lambda_0)}{\lambda_0}$ என்னும் தொடருக்குச் சமம் ஆகும். அயனிகளின் மின்னாற்றல் ஒன்றுக்கொன்று ஊடுருவுவதால் உண்டாகும் அயனிகளின் வேகக்குறைவு காரண மாக ஏற்படும் சமான மின்கடத்து திறனின் குறைவை, இரண்டாவது தொடரின் தொகுதி (numerator) காட்டுகிறது. ஆகவே, பொதுவாக வெப்பநிலை உயரும்பொழுது அயனிகளின் மின்னாற்றல் ஒன்றுடன்ஒன்று ஊடுருவுவது அதிகரிக்கிறது என்று தெளிவாகிறது.

முன்பு கண்டபடி A, B ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைப் புகுத்தினல் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\frac{A}{\lambda_0}+B=\frac{82{\cdot}4}{(DT)^{1/2}\eta\,\lambda_0}+\frac{8{\cdot}2\times10^5}{(DT)^{3/2}}$$

மேலும் $(\eta\lambda_\circ)$ என்பது அநேகமாக மாறிலியாகையால், குறிப்பிட்ட மின்பகு பொருளுக்குப் பல கரைப்பான்களில் மேற்கண்ட முடிவைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\frac{A}{\lambda_\circ} + B = \frac{a}{(DT)^{1/2}} + \frac{b}{(DT)^{3/2}} \qquad (59)$$

இங்கு a, b என்பன எண் மாறிலிகளாகும். வெப்பநிலையை மாறிலியாக வைத்து, கரைப்பானின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பைக் குறைத்துக்கொண்டே போனால் $\left(\frac{A}{\lambda_\circ}\right) + B$ என்னும் தொடரின் மதிப்புக் கூடிக்கொண்டே போகும் என்பதும், மின்கடத்து திறனின் விகிதம் குறைந்துகொண்டே போகும் என்பதும் வெளியாகின்றன. மின்கடத்தாப்பொருள் மாறிலிக் குறைவைத் தொடர்ந்து ஏற்படும் அயனி இணைவில் கூடுதலும், மின்கடத்து திறனில் குறைவும் ஏற்பட வழிசெய்யும்.

இதுவரை நாம் எடுத்த முடிவுகள் ஓரிணை - ஓரிணை மின்பகு பொருள்களுக்குப் பொருந்துபவை. 43ஆவது சமன்பாட்டின்படி பார்த்தால், அயனிகளின் மின்னாற்றல் ஒன்றோடொன்று ஊடுருவுவதால் ஏற்படும் மின்கடத்துதிறனின் மதிப்புக்குறைவை நிர்ணயிப்பதில் அயனிகளின் இணைதிறனும் முக்கியப் பங்கேற்கின்றன எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, மின்கடத்துதிறன் விகிதத்தை நிர்ணயிப்பதிலும் இவற்றிற்கு முக்கியப் பங்குண்டு எனத் தெரிகிறது. அடர்வு, வெப்பநிலை மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி இவற்றினால் நிகழும் மாற்றத்தினால் ஏற்படும் விளைவுகள் பொதுவாக எல்லா வகையான இணைதிறன்களையும் கொண்ட மின்பகு பொருள்களுக்கும் பொருந்தும். இணைதிறனில் மாற்றம் ஏற்படுவதால் உண்டாகும் விளைவைக் கண்டறிய எளிதில் மின்பகு பொருளுக்குப் பொருந்தும் வகையில் 43 ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\frac{\lambda}{\lambda_\circ} = 1 - \left[A'(Z_+ + Z_-) + B'\lambda_\circ w\right]\sqrt{C(Z_+ + Z_-)} \qquad (60)$$

A', B' குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் கரைப்பானுக்குரிய மாறிலிகள் ஆகும். குறிப்பிட்ட அடர்வுநிலையில் அயனிகளின் இணைதிறன் கூடும்பொழுது, மின்கடத்து திறன் விகிதம் குறைவது தெளிவாகிறது. ஏனெனில், $(Z_+ + Z_-)$, மற்றும் w ஆகிய காரணிகளின் மதிப்புக் கூடுகின்றது. அமிலங்களையும் காரங்களையும் நீக்கி அநேக மின்பகு பொருள்களின் அளவிலா விளாவலின்

சமான மின்கடத்து திறன்கள் ஏறக்குறையச் சமமாயிருக்கின்றன என்று இரண்டாவது அத்தியாயத்தில் முன்பு கண்டோம். அப்படி இருக்க, 60 ஆவது சமன்பாட்டின்படி பார்த்தால், ஏதாவதொரு இணைதிறனைக் கொண்ட மின்பகு பொருளுக்கு, மின்கடத்து திறன் விகிதம் கரைசலின் அடர்வை மட்டும் சார்ந்திருக்கும் எனத் தெரிகிறது.

சோதனைவழிக் கண்ட முடிவுகளை ஒத்திருக்கும் பல பண்பறி முடிவுகளை அடைவதற்கு, ஆன்சகர் சமன்பாடு பயன்பட்டதை இதுவரை கண்டோம். ஆன்சகர் சமன்பாட்டை அளவறிமுறைக்கும் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், இங்குக் கிடைக்கும் முடிவுகள் கரைசல் மிக மிக நீர்த்த நிலையில் உள்ளபோதுதான் பிழையற்றிருக்குமென எதிர்பார்க்கலாம். அடர்வுநிலை கணிசமாகக் கூடும் போது, அதற்குத் தகுந்தாற்போல் மாறும் மின்கடத்து திறனின் மதிப்பைக் காட்டுவதற்கு, ஷெட்லௌஸ்கி அவர்களின் சமன்பாட்டில் காட்டியதைப் போன்று இங்கும் மேலும் பல தொடர்களைச் சேர்த்துக் கொள்ளவேண்டும்.

உயர்ந்த அதிர்வு எண்களில் மின்கடத்துதிறனில் சிதறல் (Dispersion of conductance at high frequency)

முடிவுள்ள தளர்வு நேரத்தைக் கொண்ட (Finite time of relaxation) அயனி மண்டலம் உள்ளது என்ற கருத்தின் காரணமாக உயர்வான அதிர்வெண் உள்ளபோது, அதிர்வெண்ணைப் பொறுத்து மின்கடத்துதிறன் மாறும் என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. இதைப் பொதுவாக மின்கடத்து திறன் சிதறல் அல்லது டிபை - ஃபால்கன்ஹேகன் விளைவு (Debye - Falkenhagen Effect) என்றும் சொல்வதுண்டு. ஒரு மின்பகு பொருள் வழியாக, உயர்ந்த அதிர்வெண்ணுடைய (High frequency) மாற்று மின்னோட்டத்தைச் (Alternating current) செலுத்துவோம். மின்னோட்டத்தின் அலைவு நேரம் (Time of oscillation) அயனி மண்டலத்தின் தளர்வு நேரத்தைவிடக் குறைவு எனக் கொள்வோம். இச் சூழ்நிலையில் நகர்ந்துகொண்டிருக்கும் அயனியைச் சுற்றி உருவாகும் சமச்சீரற்ற நிலையில் பரவி நிற்கும் மின்னாற்றல் முழுமையாக உருவாவதற்கு நேரம் இராது. உண்மையில், அலைவு அதிர்வு எண் (Oscillation frequency) மிக அதிகமாயிருப்பின் அயனி அநேகமாக ஒரே இடத்தில் நிலைத்து நிற்குமாகையால் அதன் அயனி மண்டலம் சமச்சீருள்ளதாக இருக்கும். ஆகவே, மின்னழுத்தத்தின் அலைவு அதிர்வெண்ணை அதிகப்படுத்திக்கொண்டே போகப் போக தளர்வு விளைவு அல்லது சீர்மையற்ற விளைவினால் உண்டாகும் வேகத்

தளர்ச்சி குறைந்துவிடும் அல்லது முற்றிலும் நீங்கிவிடும் எனத் தெளிவாகிறது. கணிசமான அளவு உயர்ந்த அதிர்வெண்ணுள்ள மின்னோட்டத்தைப் பயன்படுத்தும்பொழுது ஒரு கரைசலின் மின் கடத்து திறன், குறைந்த அளவு அதிர்வெண்ணுள்ள மின்னோட்டம் அல்லது நேர்மின்னோட்டத்தைப் பயன்படுத்தும் பொழுது உள்ளதைவிட அதிகமாயிருக்குமெனத் தெரிகிறது. மின்கடத்து திறன் அதிகரிக்கும் என நாம் எதிர்பார்க்கும் அதிர்வெண் ணுடைய மின்னோட்டம், உத்தேசமாக $1/\theta$ ஆகும். இங்கு θ-என்பது தளர்வு நேரம் ஆகும். 29 ஆவது சமன்பாட்டின்படி, ஈரயனி மின்பகு பொருளுக்குத் தளர்வு நேரம் $\dfrac{71{\cdot}3 \times 10^{-10}}{CZ\lambda}$ வினாடிகள் ஆகும். ஆகவே, அசாதாரணமான மின்கடத்து திறனை எதிர் பார்க்கும் வரம்பு அதிர்வு எண் 'ν' என்றால், அதன் மதிப்புக் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

$$\nu = \frac{CZ\lambda}{71{\cdot}3} \times 10^{13} \text{ அலைவுகள்/வினாடி.}$$

ஒளியின் திசைவேகத்தை இந்த அலைவு எண்ணால் வகுத்தால், இவ் வலைவு எண்ணுக்குச் சமமான அலைநீளம் கிடைக்கும். இந்த முடிவை 100 ஆல் வகுத்தால், அலைநீளம் மீட்டரில் கிடைக்கும்.

அதாவது $\Lambda = \dfrac{2.14}{CZ\lambda}$ மீட்டர்கள்.

அமிலங்கள் காரங்கள் நீங்கலாக அநேகமாக எல்லா மின் பகு பொருள்களுக்கும் நீர்க்கரைசல்களில் λ-ன் மதிப்பு 120 ஆகையால்,

$$\Lambda = \frac{2 \times 10^{-2}}{CZ} \text{ மீட்டர்கள்.}$$

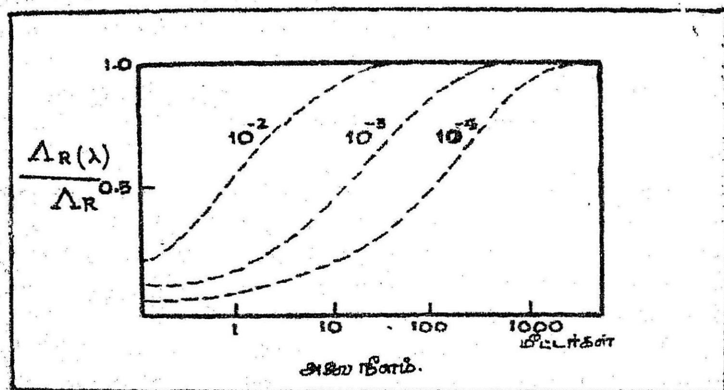
மின்பகு பொருள் ஓரிணை - ஓரிணை கொண்டதாகவும், கரைச லின் அடர்வு, 0·001 மோலாராகவும் இருப்பின், உயர்ந்த அதிர்வு எண் அலைவுள்ள அலைநீளம் சுமார் 20 மீட்டர்களாக அல்லது சற்று அதற்குக் குறைவாயிருக்கும்பொழுது டிபை - ஃபால்கன்ஹேகன் விளைவு தெளிவாகப் புலப்படும் எனத் தெரிகிறது. அயனிகளின் இணைதிறனும் அதே போன்று கரைசலின் அடர்வும் உயரும் பொழுது அலைநீளம் குறைகிறது. எனவே, இவ் விளைவைத் தெளி வாகப் பார்ப்பதற்கு உயர்ந்த அதிர்வு எண் அலைவுள்ள மின்னோட் டம் தேவைப்படும் எனத் தெரிகிறது.

இக் கருத்துகளை விரிவுபடுத்துவதில் முன்நின்றவர்களான டிபையும், ஃபால்கன்ஹேகனும் உயர்ந்த அதிர்வெண்ணுள்ள

மின்னூட்டத்தில் மின்கடத்து திறனில் சிதறல் ஏற்படுமென்று எதிர் பார்த்து அக் கருத்தை வெளியிட்டார்கள். இவ் விளைவைப் பிறகு மற்ற விஞ்ஞானிகளும் கண்டார்கள். அடுத்த பக்கத்திலுள்ள படங்களை ஆராய்ந்து பார்த்தால், நாம் எவ்விதமான முடிவை எதிர்பார்க்கலாம் என்பது தெளிவாகிறது. இப் படங்கள் குறைந்த அதிர்வெண்ணில் அதாவது நீண்ட அலைநீளத்தில் தளர்வு விளைவால் உண்டான மின்கடத்து திறனில் கண்ட குறைவை அதாவது λ_R ஐப் பகுதி (Denominator) ஆகவும், குறைந்த அலைநீளத்தில் தளர்வு விளைவால் உண்டான மின்கடத்து திறனில் கண்ட குறைவை அதாவது $\lambda_R (\wedge)$ ஐத் தொகுதி (Numerator) ஆகவும் கொண்ட விகிதத்தைக் கணக்கிட்டு இப் பின்னத்தை நிலைத்தூர மாகவும் (Ordinate), அலைநீளத்தைக் கிடைத்தூரமாகவும் (Abscissa) கொண்டு வரையப்பட்டிருக்கின்றன. முதற்படம் (படம் 16) அடர்வுநிலை 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} மோல்/லிட்டர் உள்ள பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலுக்கு வரைந்தது. இரண்டாவது படம் (படம் 17) பொட்டாசியம் குளோரைடு, மக்னீசியம் சல்ஃபேட்டு, லாந்தனம் குளோரைடு, பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோசையனைடு ஆகிய மின்பகு பொருள்களின் நீர்க்கரைசல்களை 10^{-4} மோல்/லிட்டர் அடர்வு நிலையில் வைத்து வரைந்த படமாகும். பொதுவாகப் பார்க்கும்பொழுது தளர்வு விளைவால் ஏற்படும் மின்கடத்து திறன் குறைவு, அலைநீளக் குறைவு அல்லது அதிர்வு எண் உயர்வு உண்டாகும்பொழுது குறைந்துகொண்டு வருவது தெரிகிறது. அதாவது கரைசலின் உண்மையான மின்கடத்து திறன் ஒத்த அளவுக்குக் கூடுகிறது. குறிப்பிட்ட குறைந்த அளவு அலைநீளத்தை அடையும்வரை இவ் விளைவு வெளிப்படையாகத் தெரிவதில்லை. கரைசலின் அடர்வு கூடும்பொழுது இவ் வலைநீளத்தின் மதிப்புக் குறைகிறது. இரண்டாவது படத்தில் அயனிகளின் இணைதிறன்களினால் உண்டாகும் மாற்றம் நன்கு வெளிப்படுகிறது. ஏதாவதோர் உயர்ந்த அதிர்வெண் நிலையில் அயனியின் இணை திறன் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு உயர்ந்திருக்கின்றதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அதைச் சார்ந்த மின்கடத்து திறன் மாற்றம் குறைந்திருக்கின்றது.

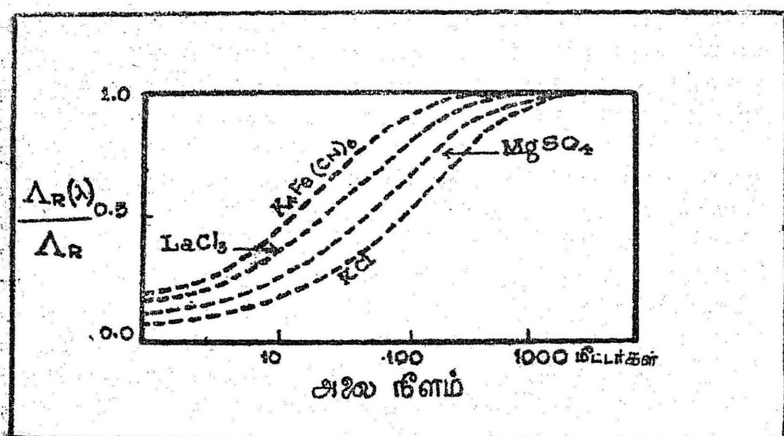
டிபை–ஃபால்கன்ஹேகன் விளைவைப் பொதுவாகப் பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலை வைத்துத்தான் அளப்பது வழக்கம், பல மாறுபட்ட இணைதிறன்களைக் கொண்ட மின்பகு பொருள்களைச் சோதனை செய்து கண்டமுடிவுகள், அறிமுறை வழியாகக் கண்ட முடிவுகளுக்கு மிக நல்ல முறையில் ஒத்திருக்கின்றன; வெப்பநிலை உயர்ந்தும், கரைப்பானின் மின்கடத்தாப் பொருள்

ஆன்சகர் சமன்பாட்டின் சோதனை



பொட்டாசியம் குளோரைடுக்கு உயர்ந்த அதிர்வு எண்களில் மின் கடத்துத் திறனின் சிதறல்.

படம் 16



படம் 17

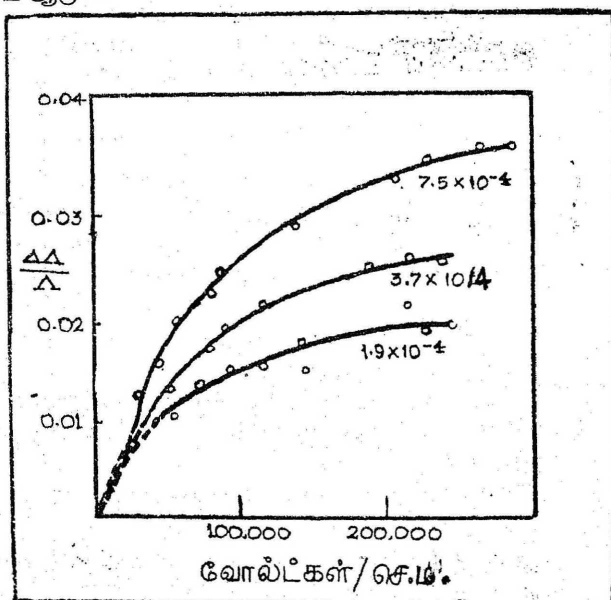
உப்புகளின் உயர்ந்த அதிர்வு எண்களில் மின்கடத்து திறனின் சிதறல் (ஒரு லிட்டரில் 10^{-4} மோல் அடர்வு நிலையில்)

மாறிலி குறைந்தும் உள்ள சூழ்நிலைகளில், மின்கடத்துதிறன் சிதறலை நன்கு தெளிவாகப் பார்ப்பதற்குக் குறைந்த அலை நீளத்தைப் பயன்படுத்துவது அவசியமாகிறது. இம் முடிவுகளும், அறிமுறையில் கண்ட முடிவுகளுக்கு ஒத்திருக்கின்றன.

உயர்ந்த மின்னழுத்தச் சரிவில் மின்கடத்துதிறன் (Conductance with High Potential Gradient)

பயன்படுத்துகின்ற மின்னழுத்தத்தின் அளவு சுமார் 20,000 வோல்ட்/செ.மீ. அளவு இருந்தால், அயனி ஒரு விநாடிக்கு ஒரு மீட்டர் தூரம் நகரும். ஆகவே, இச் சூழ்நிலையில் அயனி மண்டலத்தின் கனத்தைப் போன்று பல மடங்கு தூரத்தைத் தளர்வு நேரத்திற்குள் ஓர் அயனி கடந்துவிடமுடியும். இதன் காரணமாக நகர்ந்துகொண்டிருக்கும் அயனி அதற்கு எதிரான குறியுள்ள அயனி மண்டலத்திலிருந்து முழுவதும் விடுபட்டுவிடுகிறது; ஏனெனில், இவ் வயனி மண்டலம் உருவாவதற்குப் போதிய நேரம் கிடைப்பதில்லை. இச் சூழ்நிலைகளில், தளர்வு விளைவு, மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு ஆகிய இரு விளைவுகளும் வெகுவாகக் குறைந்துவிடுகின்றன. மிக உயர்ந்த மின்னழுத்த நிலைகளில் இவ்விரண்டு விளைவுகளும் முற்றிலும் மறைந்துவிடுகின்றன. மேலும், இச் சூழ்நிலைகளில் எந்தக் கணிசமான அடர்வு நிலையிலும் சமான மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு, குறைந்த மின்னழுத்தங்களில் காணப்படும் அளவைவிட அதிகமாயிருக்க வேண்டும். உயர்ந்த மின்னழுத்த நிலையில் மின்பகு பொருள்களின் மின்கடத்துதிறன் உயர்ந்திருப்பதைச் சோதனை வழியாக முதன்முதலாகக் கண்டது வீயன் (Wien) என்னும் விஞ்ஞானியாதலால் இவ் விளைவுக்கு வீயன் விளைவு (Wien Effect) எனப் பெயர். இவ் விளைவுக்கு அறிமுறையில் விளக்கம் பின்னர்தான் கொடுக்கப்பட்டது. கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் நிபந்தனைகளுடன் வீயன் விளைவு மிகத் தெளிவாகப் புலப்படும் என்று எதிர்பார்க்கலாம். அதாவது அயனி மண்டலம் இருப்பதன் பயனாக உள்ள அயனிகளின் மின்னூட்டம் ஒன்றோடொன்று ஊடுருவுதலால் உண்டாகும் விசை (interionic forces) அசாதாரணமான அளவுக்கு உயர்ந்திருக்க வேண்டும். உயர்ந்த இணைதிறன்களைக் கொண்ட அயனிகளையுடைய மிக அடர்த்தியான கரைசல்களில் இந்த நிபந்தனை நன்கு பொருந்தும். இவ்வாறு நாம் எதிர்பார்க்கும் சோதனைவழிக் கிடைத்த புள்ளிவிவரங்களை அடுத்து வரும் இரண்டு படங்களும் காட்டுகின்றன.

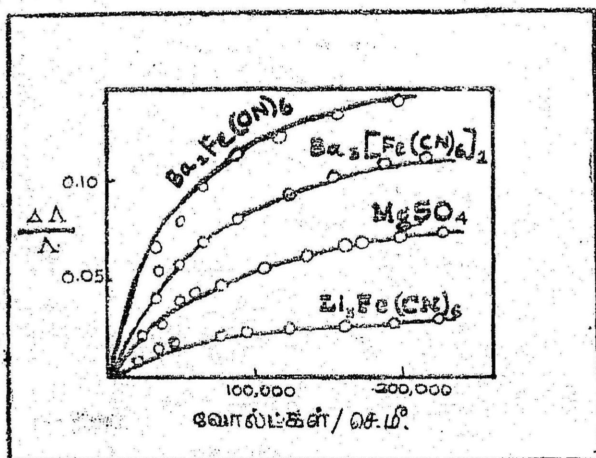
முதற்படத்தில் (படம் 18) பொட்டாசியம் ஃபெர்ரீசயனேட் கரைசலை 7.5, 3.7, 1.9×10^{-4} மோல்/லிட்டர் அடர்வுகளில் சோதனை செய்து கண்ட முடிவுகள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இரண்டாவது படத்தில் (படம் 19) உள்ள வரைகோடுகள் குறைந்த, சமமான மின்னழுத்த நிலைகளில் உள்ள மின்கடத்துதிறனைக் கொண்டதும், பலவகை இணைதிறனைக் கொண்டதுமான மின்பகு பொருள்களையுடைய கரைசல்களில் கண்ட முடிவுகளாகும். $\Delta\lambda$- என்பது கிடைதூரத்தில் காட்டிய மின்னழுத்தச் சரிவு செயல்படும் பொழுது, சமான மின்கடத்து திறனில் உண்டாகும் ஏற்றம் ஆகும்.



படம் 18. பொட்டாசியம் ஃபெர்ரீசயனேடுக்கு வீயன் விளைவு

$\Delta\lambda$ -ன் மதிப்பு, மிக அதிகமான மின்னழுத்த நிலையில் ஓர் உச்ச வரம்புக்கு உயருவது தெரியும். இச் சூழ்நிலையில் தளர்வு விளைவும், மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவும் அநேகமாக முழுமையும் நீங்கிவிடுகின்றன. அரைகுறையாகப் பிரிகைபுரிந்து நிற்கும் மின் பகு பொருளுக்கு இச் சூழ்நிலைகளில் அளந்தறிந்த சமான மின் கடத்துதிறனின் மதிப்பு $\alpha\lambda_0$ ஆக இருக்கும். இங்கு α- என்பது பிரிகை வீதமாகும். λ_0- ன் மதிப்புத் தெரியுமாதலால், உயர்ந்த மின்னழுத்தத்தில் அளந்தறிந்த மின்கடத்து திறனின் மதிப்பிலிருந்து எந்த அடர்வு நிலையிலும் பிரிகைவீதத்தைக் கணக்கிடலாமெனத் தெரிகிறது. எளிதில் மின்பகர்க் காரங்களும் அமிலங்களும்

குறைந்த அளவு பிரிகை புரிந்திருந்த போதிலும் நாம் எதிர் பார்க்கும் அளவைவிடப் பல மடங்கு அதிமாக வீயன் விளைவு உண்டாகிறது. மின்னழுத்தம் கூடும்பொழுது இம் மாற்றமும் அதிகரிக்கிறது. இவ்வகையான பொருள்களில், மிக அதிகமான மின்னழுத்தம் பாயும்பொழுது குறையளவு அயனியாகும் அமிலங்களும் காரங்களும் தாற்காலிகமான பிரிகைபுரிந்து அயனி களாக மாறுவதாக அனுமானிக்கலாம். இதற்குப் பெயர் பிரிகைப் புலன் விளைவு (Dissociation field effect) ஆகும். இங்குப் பிரிகை வீதத்தைக் கணக்கிடுவது தவிர்க்கப்படுகிறது. முற்றிலும் பிரிந் திருக்கும் நிலையில் உள்ள எளிதில் மின்பகு பொருள்களின் மின் கடத்து திறன் மிக உயர்ந்த மின்னழுத்த நிலையில் அளக்கும் பொழுது கிடைக்கும் மதிப்புக்கும் அளவிலா விளாவலில் அளக் கும்பொழுது கிடைக்கும் மதிப்பிற்கும் நல்ல ஒற்றுமை இருக் கிறது.



படம் 19. பலதிறப்பட்ட இணைதிறன் கொண்ட உப்புகளுக்கு வீயன் விளைவு

முடிவாக, உயர்ந்த அதிர்வெண்ணுடைய மின்னழுத்தச் சரிவில் அளந்தறிந்த மின்கடத்துதிறன் மதிப்புகள், நாம் மின் கடத்துதிறனைப்பற்றிக் கொண்டுள்ள கருத்துகளை நன்கு மெய்ப் பிப்பதாக அமைந்துள்ளன. டிபை - ஹக்கல் ஆகிய இரு விஞ் ஞானிகளும் வெளியிட்ட அயனி மண்டலக் கொள்கையை இதனுல் நாம் ஒத்துக்கொள்ள முடியும் எனத் தெரிகிறது. இக் கொள்கை யின் அடிப்படையில் மின்கடத்து திறனைக் கொண்டு கண்ட முடிவு கள் அனைத்தையும் பண்பறி முறையில் விளக்கலாம். மேலும், மிக அதிக அடர்த்தியுள்ள கரைசலாயில்லாவிட்டால் அளவறி முறைகளிலும் பயன்படும் எனத் தெரிகிறது.

4. அயனிகளின் இடப்பெயர்ச்சி

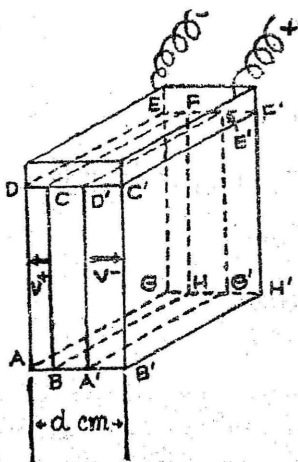
(Migration of Ions)

மின்பெயர்ச்சி எண்
(Transport Number)

நேர் அயனிகளும், எதிர் அயனிகளும் கரைசல் வழியாக நகர்வதன் காரணமாக மின்சாரம் கடத்தப்படுகிறது. இருப்பினும், மொத்தமாகக் கடத்தப்பட்ட அளவில் ஒவ்வொரு வகை அயனியும் சுமந்து சென்ற பின்ன அளவு சமமென்று சொல்ல முடியாது. மெக்னீசியம் சல்ஃபேட்டு நீர்த்த கரைசலில், மெக்னீசியம் அயனிகள் மொத்தத்தில் 0·38 பங்கும், எஞ்சிய 0·62 பங்கைச் சல்ஃபேட்டு அயனிகளும் சுமந்து செல்கின்றன. இதே போன்று நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் நைட்ரேட்டு அயனி 0·16 பங்கும், ஹைட்ரஜன் அயனி 0.84 பங்கும் சுமந்து செல்கின்றன. சல்ஃபேட்டு அயனிகளும், ஹைட்ரஜன் அயனிகளும் அதிகமான அளவு மின்சாரத்தைச் சுமந்து செல்வதற்குக் காரணம் இவ் வயனிகள் கரைசல்களில் மற்ற அயனிகளைவிட வேகமாக நகருவதாகும். ஒரு கரைசலிலுள்ள இருவகை அயனிகளும் ஒரே வேகத்தில் நகர்ந்தால் குறிப்பிட்ட நேரத்தில், ஒவ்வொரு வகை அயனியும் குறிப்பிட்ட தளத்திலிருந்து ஒரே அளவு மின்சாரத்தைச் சுமந்து செல்லுவதாகக் கொள்ளலாம். இருவகை அயனிகளின் வேகமும் மாறுபட்டிருந்தால் வேகமாக நகரும் அயனிகள் குறிப்பிட்ட நேரத்தில் குறிப்பிட்ட தளத்திலிருந்து மொத்தத்தில் பாதிக்குமேல் மின்சாரத்தைச் சுமந்து செல்கின்றன. ஆகவே, மின்சாரம் இடம் பெயர்வதற்குச் செலவாகும் வேலையில் பாதிக்குமேல் இவ்வகை அயனிகள் செய்கின்றன.

ஓர் அயனியின் வேகத்திற்கும் மொத்த அளவு மின்சாரத்தில் ஒவ்வோர் அயனியும் கொண்டு செல்லும் பின்ன அளவுக்கும் உள்ள அளவறி தொடர்பைக் காண்போம். படத்தில் (படம் 20)

காட்டியபடி d செ.மீ. இடைவெளியில் அமைந்த இரு இணை தகடுகளை எடுத்துக்கொள்வோம். இத் தகடுகளுக்கிடையில் கரைசல் இருப்பதாகவும், தகடுகளின் வழியாக E வோல்ட் மின்சாரம் பாய்வதாகவும் கொள்வோம். எதிர் அயனியின் சராசரித் திசைவேகம் இக் கரைசலில், u_+ செ.மீ. / வினாடி ஆகவும், அதன் மின்னேற்றத்தினளவு z_+ ஆகவும், அவற்றின் மொத்த எண்ணிக்கை n_+ ஆகவும் கொள்வோம். இதே போன்று நேர்அயனியின் சராசரித் திசைவேகம் u_- செ.மீ. / வினாடி ஆகவும், அதன் மின்னேற்றத்தினளவு z_- ஆகவும், அவற்றின் மொத்த எண்ணிக்கை n_- ஆகவும் கொள்வோம். அப்படியானால் ஒரு வினாடியில் எதிர் அயனிகள் கொண்டு செல்லும் மின்சாரத்தின் அளவு, எதிர்மின்முனைத் தகட்டிலிருந்து v_+செ.மீ. தூரத்திலுள்ள எல்லா எதிர் அயனிகளும் கொண்டிருக்கும் மின்சாரத்தின் அளவாகும். அதாவது படத்தில் காட்டியபடி $ABCDEFGH$ என்ற பருமனிலுள்ள எல்லா எதிர் அயனிகளும் கொண்டிருக்கும் மின்சாரத்தின் அளவாகும். இதன் தொகை மொத்தத் தொகையான $\frac{n_+ \ u_+}{d}$ -ல், $\frac{u_+}{d}$ ஆன பின்னமாகும். ஒவ்வோர் அயனியின் மின்னேற்றமும் z_+ ஆகையாலும், மின்சாரத்தின் அலகு அளவு e ஆகையாலும், நேர்மின்சாரத்தைச் சுமந்து செல்லும் எதிர் அயனிகளால் (Positive ions) கொண்டு செல்லப் படும் மின்சாரத்தினளவு கீழ்வருமாறு:



படம் 20

அயனிகளின் வேகத்திற்கும் மின்னோட்டத்திற்கும் உள்ள தொடர்பு

$$I_+ = \frac{n_+ \ u_+ \ z_+ \ e}{d} \qquad (1)$$

இதேபோன்று நேர் மின்முனைத் தகட்டிற்குச் சுமந்து செல்லும் அளவு நேர்அயனிகள் இதே நேரத்தில் $A' B'$, $C' D'$, E', F', G', H'

என்ற பருமனிலுள்ள எல்லா நேர்அயனிகளும் கொண்டிருக்கும் மின்சாரத்தின் அளவாகும். அதாவது,

$$I_- = \frac{n_- u_- z_- e}{d} \text{ ஆகும்.} \qquad (2)$$

ஆகவே, இருவகை அயனிகளும் சுமந்து செல்லும் மொத்த மின்சாரத்தினளவு,

$$I = I_+ + I_- = \frac{n_+ u_+ z_+ e + n_- u_- z_- e}{d} \qquad (3)$$

ஆகும். ஆனால் கரைசலில், நேர் மின்னேற்றத்தினளவும் எதிர் மின்னேற்றத்தினளவும் சமமாயிருக்க வேண்டுமாதலால்,

$n_+ z_+ = n_- z_-$ ஆகிறது.

ஆகவே, $$I = \frac{n_+ z_+ e u_+ + n_+ z_+ e u_-}{d}$$

$$= \frac{n_+ z_+ e [u_+ + u_-]}{d} \qquad (4)$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. முதலாவது, நான்காவது சமன்பாடுகளின்படி, மொத்த மின்சாரத்தின் அளவில் எதிர் அயனிகளால் சுமந்து செல்லப்படுகின்ற பின்ன அளவு t_+ பின்வருமாறு :

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{n_+ u_+ z_+ e}{n_+ z_+ e (u_+ + u_-)} = \frac{u_+}{(u_+ + u_-)} \qquad (5)$$

இதே விதமாக, மொத்த மின்சாரத்தின் அளவில், நேர்அயனிகளால் சுமந்து செல்லப்படுகின்ற பின்ன அளவு t_- பின்வருமாறு :

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{n_- u_- z_- e}{n_+ z_+ e (u_+ + u_-)} = \frac{n_+ z_+ e u_-}{n_+ z_+ e (u_+ + u_-)}$$

$$= \frac{u_-}{(u_+ + u_-)} \qquad (6)$$

இங்கு, t_+ t_- என்பன முறையே எதிர் அயனி, நேர் அயனி ஆகியவற்றின் மின்பெயர்ச்சி எண்கள் (Transport Numbers) ஆகும். ஒரு கரைசலில் மொத்த அளவு மின்சாரத்தில் குறிப்பிட்ட அயனி சுமந்து செல்லும் பின்ன அளவு மின்சாரத்தை இவ்வெண் காட்டுகிறது. ஐந்தாவது சமன்பாட்டை ஆறுவது சமன்பாட்டால் வகுத்தால், பின்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} \qquad (7)$$

ஆகவே, அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்கள், அதாவது அயனிகள் சுமந்து செல்லும் மின்சாரத்தின் பின்ன அளவு, அவ் வயனிகளின் தனித் திசைவேகங்களுக்கு(Absolute velocities) நேர்விகிதச் சமமாயிருப்பது தெரிகிறது. இவ் விரண்டும் சமமாயிருந்தால் அதாவது $t_+ = t_-$ ஆனுல், இருவகை அயனிகளும் சமமான அளவு மின்சாரத்தைச் சுமந்து செல்கின்றன எனத் தெரிகிறது. ஆயினும் u_+ -ம், u_- -ம் சமமாயில்லாவிடில் t_+ -ம், t_- -ம் சமமாயிராதாகையால் இருவகை அயனிகளும் வெவ்வேறு பின்ன அளவு மின்சாரத்தைக் கொண்டு செல்லுமென்பது தெளிவாகிறது. மேலும், t_+, t_- ஆகியவற்றின் விகிதம் எவ்வாறு இருப்பினும், இருவகை அயனிகளும் சேர்ந்து மொத்த அளவு மின்சாரத்தைச் சுமந்து செல்வதால், இருவகை மின்பெயர்ச்சி எண்களின் கூட்டுத் தொகை ஒன்ருகத்தான் இருக்கவேண்டும்.

அதாவது, $t_+ + t_- = 1$ (8)

ஒரு கரைசலில், குறிப்பிட்ட அடர்வுநிலையில், ஓர் அயனியின் வேகமும், அதே அடர்வுநிலையில் அவ் வயனியின் மின்கடத்து திறனும் நேர்விகிதச் சமம் என முன்பு படித்தோம். ஆகவே, அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் கீழ்க்கண்டபடி வேறு விதமாகவும் குறிக்கலாம்.

அதாவது, $t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda}$; $t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda}$ (9)

இங்கு, λ_+, λ_- என்னும் மின்கடத்துதிறனின் மதிப்புகளும் λ என்னும் கரைசலின் சமான மின்கடத்துதிறனின் மதிப்பும் எந்த அடர்வுநிலையில் மின்பெயர்ச்சி எண்கள் அளந்தறியப் பட்டனவோ அதே அடர்வுநிலையில் உள்ள அளவுகளாகும். மின் பெயர்ச்சி எண்களின் இம் மதிப்புகள், அளவிலா விளாவலில் அவற்றின் மதிப்பிற்கு மாறுபட்டிருக்கும். ஆகவே, கரைசலின் அடர்வைப் பொறுத்து, அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களும் மாறும் என்பது தெளிவாகிறது. ஆனுல், அவற்றின் மதிப்பு, அளவிலா விளாவலில் ஓர் எல்லையை அடைந்து, அதற்குமேல் மாருது அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களைச் செய்முறை வழிகளில் அளந்தறிவதற்கு மூன்று முறைகள் உள்ளன. ஒன்று ஹிட்டார்ஃப் அவர்கள் வகுத்த முறை (Hittorf Method);இரண்டு, நகரும் வரம்பு முறை (Moving Boundary Method); மூன்று, மின் இயக்கவிசை முறை (Electro-motive Force Method). இம் முறைகள் பாடப்புத்தகத்தில் மின் இயக்கவியலில் விவரிக்கப்பட்டிருப் பதைப் பார்க்கலாம். இங்கு நாம் எடுத்துக்கொண்டது அயனி

யின் மின்கடத்து திறனுக்கும் அதன் மின்பெயர்ச்சி எண்ணுக்கு முள்ள தொடர்பாகும். இதைக் கீழே காண்போம்.

மின்பெயர்ச்சி எண்ணும், கரைசலின் அடர்த்தியும்: ஆன்சகர் சமன்பாடு (Transport Number and Concentration – Onsager Equation)

பொதுவாகப் பார்க்கும் பொழுது, கரைசலின் அடர்த்தியைப் பொறுத்து, அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணும் மாறுவது தெரிகிறது. இம் மாற்றத்தைக் கீழ்வரும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$t = t_\circ - A\sqrt{c} \qquad (10)$$

இங்கு, t, $t_\circ$ என்பன, c அளவு அடர்வுள்ள கரைசலிலும், அளவிலா விளாவலிலும் குறிப்பிட்ட அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்களாகும். A என்பது ஒரு மாறிலி. இச் சமன்பாடு பொதுவாக நீர்த்த கரைசல்களுக்குப் பொருந்துமாயினும், பேரியம் குளோரைடு மற்றும் இதைப் போன்ற மின்பகு பொருள்களின் கணிசமான அடர்வுகளில் பொருந்துவதில்லை. சற்று உயர்ந்த அடர்வு நிலைகளிலும் பொருந்தும்படியான சமன்பாட்டைக் கீழே காணலாம்.

$$t = \frac{t_\circ + 1}{1 + B\sqrt{c}} - 1 \qquad (11)$$

இங்கு, குறிப்பிட்ட மின்பகு பொருளுக்கு, B ஒரு மாறிலியாகும். இச் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டபடியும் எழுதலாம்.

$$\frac{t_\circ + 1}{t + 1} = 1 + B\sqrt{c} \qquad (12)$$

இங்கு, $1/(t+1)$ ஐயும், $\sqrt{c}$ ஐயும் கொண்டு வரைந்த வரைகோடு ஒரு நேர்கோடாக இருக்கவேண்டும். இம் முடிவு செய்முறை வழிகளில் கிடைத்த முடிவுகளுக்கு ஒத்திருக்கிறது. 11 ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்வரும் அடுக்குத் தொடராக (Power series) எழுதலாம்.

$$t = t_\circ - (t_\circ+1)\,BC^{1/2} + (t_\circ+1)\,B^2C + (t_\circ+1)\,B^3C^{3/2} \qquad (13)$$

இங்கு C-ன் மதிப்புக் குறைவாயிருக்கும் பொழுது, அதாவது நீர்த்த கரைசல்களில், $C^{1/2}$ என்னும் அளவை மட்டும் வைத்துக் கொண்டு C என்னும் அளவைப் பெற்றிருக்கும் மற்றத் தொடர்களை யெல்லாம் ஒதுக்கிவிடலாம். ஏனெனில் C-ன் மதிப்புக் குறைவாயிருக்கும் பொழுது இவ் வெண்களின் மதிப்பு மிகமிக் குறை

வானதாகும். இச் சூழ்நிலையில், 13 ஆவது சமன்பாடு 10 ஆவது சமன்பாடாக மாறிவிடுகிறது. இங்கு (t_o+1) B என்பது ஒரு மாறிலியாகும்.

ஓர் அயனியின் சமான மின்கடத்துதிறனைக் குறிப்பதற்கு ஆன்சகர் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம். (மூன்றுவது அத்தியாயத்தில் 42 ஆவது சமன்பாட்டைக் காண்க.)

$$\lambda_i = \lambda^\circ{}_i - A_i\sqrt{c} \qquad (14)$$

இங்கு $\lambda^\circ{}_i$ என்பது அளவிலா விளாவலில் அயனியின் மின்கடத்து திறனாகும். A_i என்பது மாறிலியாகும். ஒன்பதாவது சமன்பாட்டில் கொடுத்தபடி, அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணின் மதிப்பை எடுத்துக்கொண்டால் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$t_i = \dfrac{\lambda_i}{\lambda}$. இங்கு λ என்பது சோதனை செய்யும்பொழுதுள்ள அடர்வுநிலையில் அயனியின் சமான மின்கடத்து திறனாகும். ஆகவே, கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$t_i = \frac{\lambda^\circ{}_i - A_i\sqrt{c}}{\Lambda} \qquad (15)$$

இங்கு Λ -வின் மதிப்பை, λ_o ஐக் கொண்டு, 14 ஆவது சமன்பாட்டைப் போன்று ஒரு சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம். அப்படியானால் 15 ஆவது சமன்பாடு கீழ்க்கண்டபடி அமைகிறது.

$$t_i = \frac{A}{1 - B\sqrt{c}} + D \qquad (16)$$

இங்கு, A, B, D என்பன மாறிலிகளாகும். டிபை, ஹக்கல், ஆன்சகர் ஆகியவர்களின் மின்கடத்து கொள்கையைப் பயன்படுத்திக் கண்ட இச் சமன்பாடு சோதனைவழிக் கண்ட 11 ஆவது சமன்பாட்டை ஒத்திருப்பது தெரிகிறது. ஆயினும் A, B, D போன்ற மாறிலிகளின் மதிப்பு, சோதனைவழிக் கண்ட முடிவுகளுக்கு ஒத்திருக்கின்றனவே தவிர, அறிமுறைகளுக்கு ஒத்திருக்கவில்லை. இவ் வேறுபாட்டிற்குக் காரணம், நீர்த்த கரைசல்களுக்குப் பொருந்தக் கூடிய ஆன்சகர் சமன்பாட்டில் கணிசமான அடர்வுள்ள கரைசல்களில் அளந்தறிந்த மின்பெயர்ச்சி எண்களின் மதிப்பைப் பயன்படுத்தியதாகும்.

உண்மையில் ஆன்சகர் சமன்பாடு ஓர் எல்லைச் சமன்பாடாகையால் **(அடர்வைப் பொறுத்து மின்பெயர்ச்சி எண் மாறுவது)**, கரைசலின் அடர்வு குறையக் குறைய அறிமுறையிற் கண்ட

முடிவுகளுக்குப் பொருந்துகின்றனவா என்று பார்ப்பதுதான் சரியான முறையாகும். ஓரிணை அயனியின் சமான மின்கடத்து திறனைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம் (அத்தியாயம் மூன்று, சமன்பாடு 45 ஐக் காண்க).

$$\lambda_i = \lambda^\circ_i - (\tfrac{1}{2} A + B \lambda^\circ_i) \sqrt{c} \qquad (17)$$

இங்கு, A, B என்பன, முன்பு ஆன்சகர் சமன்பாட்டில் கண்டபடி உள்ள மாறிலிகளாகும். ஓரிணை-ஓரிணை மின்பகு பொருளில் எதிர் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் குறிப்பதற்குக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டை எழுதலாம்.

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda^\circ_+ - (\tfrac{1}{2} A + A \lambda^\circ_+) \sqrt{c}}{\lambda_\circ - (A + B \lambda_\circ) \sqrt{c}} \qquad (18)$$

இங்கு இருவகை அயனிகளுக்கும், A-ம், B-ம் ஒன்றுதான். பதினெட்டாவது சமன்பாட்டை $\sqrt{c}$-க்குப் பொருத்தமாக வகைப்படுத்தி, C-ன் மதிப்புப் பூஜ்யத்தை எட்டுவதாகக் கொண்டால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

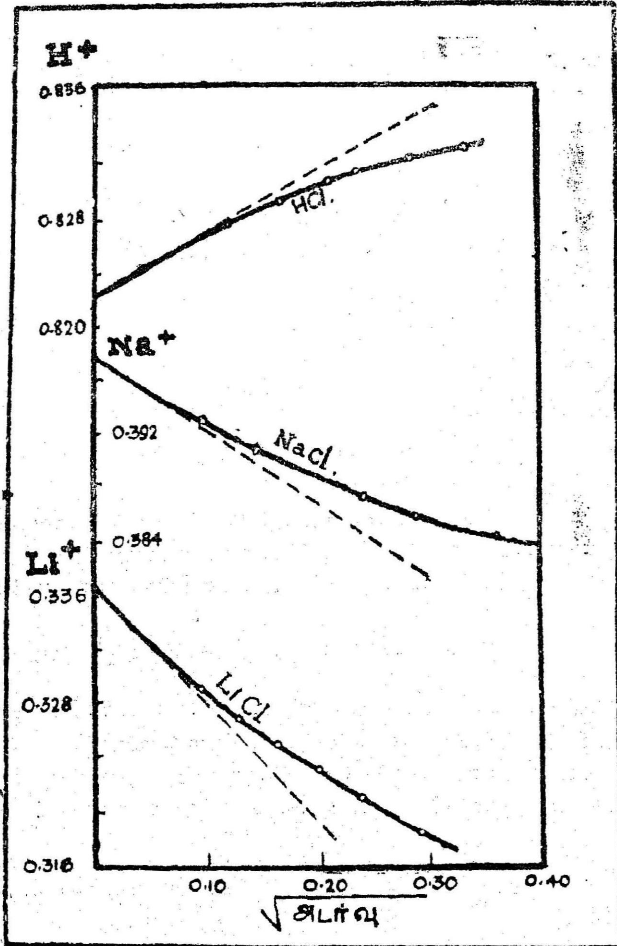
$$\left(\frac{d\, t_+}{d \sqrt{c}} \right)_{c \to 0} = \frac{2t^\circ_+ \; 1}{2 \wedge_\circ} A \qquad (19)$$

ஆகவே, கரைசலின் அடர்வு, நீர்த்த நிலை எல்லையை எட்டும் பொழுது, அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணையும், அடர்த்தியின் வர்க்கமூலத்தையும் பயன்படுத்தி வரைந்த வரைகோட்டின் சரிவு $\frac{(2t^\circ_+ - 1) A}{2 \wedge_\circ}$ என்னும் எல்லை அளவை எட்டுகிறது. படம் 21-ல் முழுக்கோடுகள், சோதனைவழிக் கண்ட எதிர் அயனி மின்பெயர்ச்சி எண்களைக் காட்டுகின்றன. புள்ளிக் கோடுகள், எல்லைச் சரிவு களைக் காட்டுகின்றன. இக் கோடுகள் நன்கு அமைந்திருப்பது, அயனிகள் ஈர்ப்புக் கொள்கை சரியானது என்பதைக் காட்டு கிறது.

அயனிகளின் சமான மின்கடத்து திறன் (Equivalent Conductances of Ions)

அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களும், பல அடர்வுநிலைகளில் கரைசல்களின் சமான மின்கடத்து திறன்களும் அளந்தறியக் கூடியவையாதலால், $\lambda_i = t_i \lambda$ என்னும் சமன்பாட்டைப் பயன் படுத்திப் புறச்செருகல் முறையில் (Extrapolation) அளவிலா விளாவலில் அயனியின் மின்கடத்து திறனைக் கணக்கிடலாமெனத் தெரிகிறது. இவ்வகையில் இரண்டு முறைகள் உள்ளன. ஒன்று,

முதலில் சமான மின்கடத்து திறன்களையும், மின்பெயர்ச்சி எண்களையும் தனித்தனியாகப் புறச்செருகல் செய்து அளவிலா விளாவலில் அவற்றின் மதிப்பைக் கணக்கிட வேண்டும்.



படம் 21

மின்பெயர்ச்சி எண்களும் ஆன்சகர் சமன்பாடும்

இவ் விரண்டு எண்களின் பெருக்குத் தொகைதான் அளவிலா விளாவலில் அயனியின் மின்கடத்துதிறன் ஆகும். பின்வரும்

பட்டியலைக் கொண்டு குளோரைடு அயனியின் மின்கடத்து திறனைக் கணக்கிட முடியும்.

அட்டவணை

குளோரைடு அயனியின் மின்கடத் திறன் கணக்கிடல் (25°C-ல்)

	$t^\circ Cl^-$	$\Lambda_\circ$	$\lambda^\circ Cl^-$
HCl	0.1790	426.16	76.28
LiCl	0.6633	115.03	76.30
NaCl	0.6035	126.45	76.31
KCl	0.5095	149.86	76.40

நான்கு, குளோரைடு கரைசல்களைப் பயன்படுத்தி அளந்தறிந்த முடிவுகளின் சராசரித் தொகை 76·32 ஓம்கள் $^{-1}$ செ.மீ.^{2} எனத் தெரிகிறது. கடைசி வரிசையில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் முடிவு கள், குளோரைடு அயனி எந்த உப்பிலிருந்து கிடைத்திருந்தாலும் சரி அதன் மின்கடத்து திறனில் மாற்றமில்லை என்பதைக் காட்டு கின்றன. இம் முடிவு கொல்ராஷ் விதிக்கும் பொருத்தமாக அமைகிறது.

இரண்டாவது முறை பின்வருமாறு. λ_i-ன் மதிப்பைப் பல அடர்வு நிலைகளில் முதலில் காணவேண்டும். பிறகு அம் முடிவுகளைப் புறச்செருகல் செய்து அளவிலா விளாவலில் உள்ள மதிப்பைக் கணக்கிட வேண்டும். பல அடர்வுநிலைகளில் முன் கூறிய நான்கு குளோரைடுகளுக்கும் மின்பெயர்ச்சி எண்கள் மற்றும் மின்கடத்து திறன்கள் ஆகியவற்றை அளந்தறிந்து, குளோரைடு அயனியின் சமான மின்கடத்து திறனைக் கணக் கிட்டு அம் முடிவுகள் பின்கண்ட அட்டவணையில் கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன. இம் முடிவுகளையும், அடர்வுகளின் வர்க்க மூலங் களையும் பயன்படுத்தி வரைகோடு வரைந்து, அளவிலா விளா வலுக்குப் புறச்செருகல் செய்து, குளோரைடு அயனியின் மின் கடத்துதிறன் 76.3 ஓம்கள்$^{-1}$ செ.மீ.^{2} எனக் கண்டறியப்பட்டிருக் கிறது. ஆனால், சரியானபடி கணக்கிட வேண்டுமானால் இரண் டாவது அத்தியாயத்தில் விவரித்திருக்கும் ஆன்சகர் சமன்

அட்டவணை

குளோரைடு அயனியின் சமான மின்கடத்து திறன்—(25° C-ல்)

	0.01	0.02	0.05	0.10N
HCl	76.06	70.62	68.16	65.98
LiCl	72.02	70.52	67.96	65.49
NaCl	72.05	70.54	67.92	65.58
KCl	72.07	70.56	68.03	65.79

பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கண்ட முறையைக் கையாள வேண்டும். மின்பகுபொருள் முற்றிலும் பிரிந்திருப்பதாகக் கொண்டு ஒரு தனிப்பட்ட ஓரிணை அயனியின் மின்கடத்து திறனைப் பதினேழாவது சமன்பாட்டின் வழியாக அடையலாம். இங்கு, *A*, *B* என்பன முன்பே தெரிந்த மாறிலிகளாகும். படம் 33-ல் கொடுத்திருக்கும், λ_i -ன் செய்முறை வழியாகப் பல அடர்வு நிலைகளில் கண்ட மதிப்புகளை இச் சமன்பாட்டில் புகுத்தினால், முறையே λ°_i -ன் மதிப்புகளை அடையலாம். ஆன்சகர் சமன்பாட்டிற்குப் பொருந்தும் அளவிற்குக் கரைசல்கள் மிக நீர்த்த நிலைகளில் அமைந்திருப்பின், λ°_i -ன் பல மதிப்புகளும் சமமாயிருக்கும். சாதாரண அமைப்பில் இச் சமன்பாடு தோராயமானதாகையால், அடர்வுநிலை உயரும்பொழுது, λ°_i -ன் மதிப்பும் உயருகிறது. இம் முடிவுகளையும், அடர்வுநிலைகளின் மதிப்புகளையும், பயன்படுத்தி வரைந்த வரைகோட்டை, அளவிலா விளாவலுக்குப் புறச்செருகல் செய்து பார்க்கும்பொழுது, நீர்க் கரைசலில், குளோரைடு அயனியின் சமான மின்கடத்து திறனின் மதிப்பு 76.34 ஓம்கள் $^{-1}$ செ.மீ.^{2} எனத் தெரிகிறது. இது குளோரைடு அயனியின் மின்கடத்து திறனின் மிகவும் சரியான மதிப்பு ஆகும்.

குளோரைடு அயனியின் மின்கடத்து திறன் பிழையற்ற நிலையில் தெரிவதால், ஹைட்ரஜன், லித்தியம், சோடியம், பொட்டாசியம் போன்ற எதிர் அயனிகளின் மின்கடத்து திறன்களைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் கணக்கிட்டுவிடலாம். அளவிலா விளாவலில் முறையே இக் குளோரைடுகளுக்குள்ள சமான மின்கடத்து திறன்களிலிருந்து, குளோரைடு அயனியின் மின்கடத்து

திறனைக் கழித்தால், இவ் வயனிகளின் மின்கடத்து திறன்கள் கிடைக்கும். இம் முடிவுகளிலிருந்து பல நேர்அயனிகளுக்கும் அவற்றிலிருந்து பிற எதிர் அயனிகளுக்கும் கணக்கிட்டுவிடலாம். இப்படிக் கண்ட முடிவுகள்தாம் படம் 10-ல் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. படம் 33 -ல் காட்டியபடி, சம அடர்வுகளில் அதிலும் மிகவும் நீர்த்த நிலைகளில், இந் நான்கு குளோரைடு கரைசல்களிலும் குளோரைடு அயனியின் சமான மின்கடத்து திறன் அநேகமாக ஒரே மதிப்புள்ளதாக இருப்பது கவனத்திற்குரியதாகும். கொல்ராஷின் சுய அயனிப் பெயர்ச்சி விதி, எளிதில் மின் பகு பொருள்களுக்கு நீர்த்தநிலைக் கரைசல்களிலும், அளவிலா விளாவல்களிலும் பொருந்தும் என்று முன்பு கண்ட முடிவு இந்த முடிவுக்கு ஒத்திருக்கிறது.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

1. An Introduction to Electro Chemistry, Glasstone
2. Experimental Physical Chemistry, Findley
3. Principles of Physical Chemistry, Prutton and Maron

கலைச்சொற்கள்

A

Abscissa — கிடைதூரம்
Absolute temperature — தனி வெப்பநிலை
Activated — கிளர்வுற்ற
Adsorption — பரப்புக் கவர்ச்சி
Alkali metals — கார உலோகங்கள்
Alkaline earth metals — காரமண் உலோகங்கள்
Alternating current — மாற்று மின்னோட்டம்
Anions — நேர் அயனிகள்
Asymmetric effect — தளர்வு விளைவு
Asymptotic — தொலை தொடுகோடு
Atmosphere — வாயு மண்டலம்

B

Basicity of acids — அமிலங்களின் காரத்துவம்
Bivalent — ஈரிணைத் திறன்
Boiler — கொதிகலன்
Bracket — அடைப்பு
Brownian Movement — பிரௌன் இயக்கம்

C

Catalytic effect — வினைவேக மாற்றம்
Cation — எதிர் அயனி

Cell constant — மின்கல மாறிலி
Charge density — மின்னூட்ட அடர்த்தி
Chemical decomposition — வேதிச் சிதைவு
Choke inductance — சோக் மின்நிலைமம்
Complexes — அணைவுகள்
Composition — இயைபு
Concentration — அடர்வு
Condenser — மின் கொள்கலம்
Conductance or conductivity — கடத்து திறன், கடத்தல் எண்
Conductance ratio — கடத்தல் விகிதம்
Conductor — கடத்தி
Co-valency — சகப் பிணைப்பு
Crystal — படிகம்
Crystal lattice — படிகக் கூடு
Current strength — மின்னோட்டத்தின் வலு

D

Degree of dissociation — பிரிகை வீதம்
Diameter — விட்டம்
Dielectric constant — மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி
Dinominator — பகுதி
Dilute — நீர்த்த
Dispersion — சிதறல்
Displacement — இடப்பெயர்ச்சி
Dipole — முனையி
Dipression in freezing point — உறைநிலைத் தாழ்வு
Dissociation field effect — பிரிகைப் புலன்விளைவு

E

Effective size — செயல்படும் உருவ அளவு
Effective thickness — செயலுறு கனஅளவு
Electrical cell — மின்கலம்
Electrical charge — மின் ஆற்றல்
Electrical density — மின் அடர்த்தி
Electrical field — மின்புலம்
Electrode — மின்முனை

Electrical potential — மின்னழுத்தம்
Electrolysis — மின் பகுப்பு
Electro phoretic effect — மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு
Electrostatic — நிலை மின்விசை
Electro motive force — மின் உந்துவிசை
Electrolyte — மின்பகு பொருள்
Element — தனிமம்
Elevation in boiling point — கொதிநிலை உயர்வு
Equilibrium — சமநிலை
Equivalent conductivity — சமான மின்கடத்து திறன்
Equivalent weight — சமான எடை எண்
Exponential series — படிக்குறி அளவுகள்
Extrapolation — புறச்செருகல்

F

Factor — குணகம்; காரணி
Fall of potential — மின் அழுத்தச் சரிவு
Field of varying potential energy — மாறுபடும் நிலைப் பண்பு, ஆற்றலைப் பெற்ற புலம்
Frequency — அதிர்வு எண்
Friction — உராய்வு

G

Galvanometer — மின்னோட்ட மானி

H

Halide — ஹேலைடு
Heat of ionization — அயனிகளாகும் வெப்பம்
High frequency — உயர்ந்த அதிர்வு எண்
Hydration of ions — அயனிகள் நீரேற்றப்படல்
Hydrolysis — நீராற் பகுத்தல்

I

Ideal gas — சீர்மை வாயு
Increase in viscous resistance — பாகுநிலைத் தடைப்பெருக்கம்

Induction coil — தூண்டும் சுருள்கம்பி
Infinite dilution — முடிவிலா நீர்த்த நிலை; அளவிலா விளாவல்
Infinity — எல்லையற்ற தூரம்
Inversely proportional — எதிர்விகிதச் சமம்
Interpolation — இடைச்செருகல்
Ion — அயனி
Ion pair — அயனி ஜோடி
Ion atmosphere — அயனி மண்டலம்
Ion association concept — அயனி இணக்கக் கருத்து
Ionic mobility — அயனி நகர்வு

L

Leibig's condenser — லீபிக் ஆற்றுகலன்

M

Maximum — அதமநிலை
Mechanism — பொறியமைப்பு
Medium — ஊடகம்
Migration of ions — அயனிகளின் இடப்பெயர்ச்சி
Molecular conductivity — மூலக்கூறு மின்கடத்து திறன்

N

Net charge — நிகர மின்னூட்ட அளவு
Neutralization — நடுநிலையாக்கல்
Non-polarizable — மின்முனைகொள் திறனற்ற
Numerator — தொகுதி

O

Ordinate — நிலைத்தூரம்
Osmotic pressure — ஊடுபரவலழுத்தம்

P

Polar co-ordinates — துருவ ஆயத்தொலைகள்
Polarization — துருவகரணம்

Positive quantity	— நேர்க்கணியம்
Power series	— அடுக்குத் தொடர்
Precipitate	— வீழ்படிவு
Primary unit	— மூல அலகு
Probability	— நிகழ்ச்சித் தகவு

R

Reactant	— வினைபடு பொருள்
Radical	— தொகுதி
Radius	— ஆரம்
Reciprocal	— எதிரிடை
Rectangular coordinates	— நீள்சதுர ஆயங்கள்
Relaxation effect	— தளர்வு விளைவு
Resistance	— தடை
Resultant	— வினைவிளை பொருள்
Retort	— வாலை

S

Saturated	— தெவிட்டிய
Siphon	— தூம்பு குழல்
Slope of the line	— நேர்கோட்டின் சாய்வு விகிதம்
Solvation of ions	— அயனிக் கரைப்பான் இணைப்பு
Solve	— தீர்த்தல்
Specific resistance	— நியம மின்தடை
Specific conductivity	— நியம மின்கடத்து திறன்
Spherical symmetry	— சமச்சீரான கோளம்
Square root	— வர்க்கமூலம்
Storage battery	— தேக்க பாட்டரி
Strong electrolyte	— எளிதில் மின்பகு பொருள்
Super saturated	— அதி தெவிட்டிய

T

Telephone	— தொலைபேசி
Theoretical	— அறிமுறை
Thermostat	— வெப்பச் சீர்நிலைக் கருவி

Theory of electrolytic dissociation — மின் பிரிகைக்கொள்கை
Time average — நேரச் சராசரி
Time of oscillation — அலைவு நேரம்
Time of relaxation — தளர்வு நேரம்
Titration — தரம் பார்த்தல்
Transport number — மின்பெயர்ச்சி எண்

U

Unit potential gradient — மின்னழுத்தச் சரிவு அலகு
Unit volume — பரும அலகு
Univalent — ஓரிணைத் திறன்

V

Vaccum tube oscillator — வெற்றிடக் குழாய் ஒலிபெருக்கி
Valency — இணைதிறன்
Velocity of ions — அயனிகள் நகரும் வேகம்
Volume element — சிறு பருமன்

W

Weak electrolyte — எளிதில் மின்பகாப் பொருள்

X

X-rays — X-கதிர்கள்